COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 JUIN 1901.

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE. — *Équilibres chimiques. Réactions de deux bases mises simultanément en présence de l'acide phosphorique;* par M. **Berthelot**.

« Examinons les réactions de deux bases mises simultanément en présence de l'acide phosphorique. Trois cas fondamentaux peuvent être distingués, suivant le rapport entre la somme des valences des bases qui tendent à s'unir avec une molécule d'acide : cette somme pouvant être égale à une valence R, soit PO^4RH^2; à deux valences R^2, soit PO^4R^2H; ou bien à trois valences R^3, soit PO^4R^3.

» J'envisagerai seulement le cas où l'une des deux bases, telles que la soude ou l'ammoniaque, envisagée isolément, forme des phosphates solubles, tandis que l'autre base, monovalente (oxyde d'argent), ou bivalente (chaux, baryte, magnésie, etc.), forme des phosphates insolubles.

Le rapport PO^4RH^2 (phosphates monovalents, dits *phosphates acides*), correspondant seulement à des phosphates solubles, ne fait pas varier l'acidité ou l'alcalinité au regard des colorants; il ne rentre pas dès lors dans l'ordre des études dont je m'occupe en ce moment.

» Soit d'abord le rapport de la saturation normale des phosphates, c'est-à-dire PO^4R^3. J'ai envisagé les bases suivantes : soude et baryte, soude et chaux.

» I. Faisons agir sur une molécule d'acide phosphorique, PO^4H^3, deux équivalents de soude, $2NaOH$, et un équivalent de chaux, c'est-à-dire une demi-molécule, $\frac{1}{2}CaO$, cette dernière base étant bivalente,

» $PO^4H^3 + 2NaOH + \frac{1}{2}CaO$, ou, pour n'avoir que des nombres entiers, $2PO^4H^3 + 4NaOH + CaO$ (1).

» Ce sont ces dernières valeurs qui ont été employées dans le cas présent.

» 1. Le mélange des trois liqueurs étant fait aussi rapidement que possible, il se produit un précipité; on filtre aussitôt et l'on détermine le titre, à l'aide de l'acide chlorhydrique en présence du méthylorange et en présence de la phtaléine.

» 2. Une portion de la liqueur filtrée a été abandonnée à elle-même pendant quarante-huit heures; il s'est produit un nouveau précipité, peu abondant d'ailleurs. On a filtré et titré de nouveau.

» 3. Un mélange pareil au système initial a été abandonné à lui-même, sans filtration au début, pendant quarante-huit heures; puis on a filtré et titré la liqueur.

» Dans tous les cas, les liqueurs sont alcalines aux deux colorants. Elles ont exigé, pour être neutralisées, les fractions d'équivalent de HCl que voici :

	1.	2.	3.
Méthylorange..............	$1^{éq},33$	$1^{éq},32$	$1^{éq},31$
Phtaléine.................	$0^{éq},59$	$0^{éq},59$	$0^{éq},59$

» Rappelons que le méthylorange est neutre pour la composition PO^4RH^2 et la phtaléine pour PO^4R^2H.

» La liqueur 1 contenait donc $0^{éq},59$ de PO^4R^3 soluble,

---

(1) Composition des liqueurs : $PO^4H^3 = 8^{lit}$
$NaOH = 20^{lit}$
$CaO = 45^{lit},6$
$HCl = 20^{lit}$

» Dose capable de saturer $0,59 \times 2 = 1^{éq},18$ vis-à-vis du méthyl-orange.

» L'excès $1,33 - 1,18 = 1^{éq},15$ représente dès lors la proportion de PO^4R^2H soluble.

» Nous avons ainsi $0,59 + 0,15 = 0^{mol},74$ PO^4H^3 demeuré en dissolution, sous forme de sels bi et tribasiques ; absence de sels monobasiques ;

» Et par conséquent $1^{mol},26$ PO^4H^3 précipité tout d'abord, à un degré de saturation qui va être précisé.

» D'autre part ;

$0,59 \times 3 = 1,77R$		(phosphate trivalent)
$0,15 \times 2 = 0,30R$		(phosphate bivalent)
Total....	$2,07R$	

» Telle est la valence alcaline de la liqueur.

» Or nous avons employé $4NaOH + CaO$, somme équivalente à $6R$.

» L'équivalence des bases contenues dans le précipité initial est dès lors $6 - 2,07 = 3,93R$.

» Ce nombre divisé par $1,26$, soit $\frac{3,93}{1,26} = 3,12$.

» C'est le rapport équivalent des bases à l'acide phosphorique dans le précipité. Il est fort voisin du rapport normal PO^4R^3; sauf un léger excès, peut-être attribuable aux erreurs d'expérience.

» Observons enfin que l'équivalence des bases dans le précipité, soit 3,93, est presque double de l'équivalence 2, qui répond à la molécule initiale de chaux, CaO, ayant concouru à la précipitation. Le précipité renferme donc au moins 2 équivalents de soude 2NaOH, pour une molécule de chaux, CaO. Ce précipité étant sensiblement tribasique (3,12 au lieu de 3), il en résulte qu'il répondrait sensiblement aux rapports $PO^4Ca^{\frac{3}{4}}Na^{\frac{3}{2}}$, si l'on admettait que toute la chaux s'y trouvât contenue. Cette hypothèse, d'ailleurs, n'est pas rigoureusement exacte, attendu que la liqueur filtrée a perdu $0^{éq},01$ d'alcali, contenu dans le second précipité. Par suite d'un contact prolongé entre la liqueur et le précipité initial, la perte s'élève même à $0^{éq},02$ d'alcali; ce qui réduit la proportion de PO^4R^2H à $0^{éq},13$, et relève la proportion de PO^4H^3 précipité à $1^{mol},28$. La dose de phosphate soluble n'étant plus alors que $2,03R$, l'équivalence des bases dans le précipité devenait $3,97R$, dont le quotient par $1,28$

$$\frac{3,97}{1,28} = 3,1.$$

» Le titre alcalin des composants initiaux, estimé au méthylorange, était $6-2=4$; il est tombé à 1,33 : variation, 2,67. Estimé à la phtaléine, $6-4=2$; tombé à 0,59 : variation, 1,41. L'écart de ces deux nombres répondrait à 1,26 PO^4H^3 précipité.

» L'équation de la réaction, au bout de quelque temps, serait dès lors la suivante :

$$2PO^4H^3 + CaO + 4NaOH$$
$$= 1,28\,PO^4R^{3,05}\text{insoluble} + 0,13\,PO^4R^2H\,\text{soluble} + 0,59\,PO^4R^3\,\text{soluble}.$$

» En admettant que toute la chaux soit contenue dans le précipité, on aurait sensiblement, après quarante-huit heures,

$$1,28\,PO^4Ca^{\frac{3}{4}}Na^{\frac{3}{2}}\text{ précipité} + 0,13\,PO^4Na^2H + 0,59\,PO^4Na^3.$$

» Au début, il y aurait un peu moins de chaux dans le précipité, 0,02 PO^4H^3 étant combiné à une portion de cet alcali demeuré en dissolution.

» En définitive, la proportion de PO^4H^3 éliminé par précipitation est presque double de celle que l'on aurait pu prévoir, d'après la dose de chaux mise en œuvre, soit : $1^{mol},28$ au lieu de $0^{mol},67$.

» II. Remplaçons la chaux par la baryte, pour les mêmes proportions équivalentes. Soit (1)

$$PO^4H^3 + \tfrac{1}{2}BaO + 2NaOH, \quad \text{ou} \quad 2PO^4H^3 + BaO + 4NaOH.$$

En opérant exactement de même, nous avons

	1. Liqueur filtrée immédiatement.	2. Liqueur conservée quarante-huit heures.	3. Mélange initial filtré après quarante-huit heures seulement.
Méthylorange......	$1^{éq},36$	$1^{éq},36$	$1^{éq},06$
Phtaléine.........	$0^{éq},69$	$0^{éq},68$	$0^{éq},45$

Ainsi la liqueur 1 contenait $0^{éq},69$ de PO^4R^3 soluble, dose capable de saturer $1^{éq},38$ d'acide vis-à-vis du méthylorange.

» L'excès $1,38 - 1,38$ étant nul, il n'y a pas à ce moment de PO^4R^2H soluble. Nous avons dès lors

$0^{mol},69$ de PO^4H^3 demeuré en dissolution,

et par conséquent

$1^{mol},31$ de PO^4H^3 précipité d'abord.

---

(1) $BaO = 12^l$.

D'autre part,

$$0,69 \times 3 = 2,07\,R \text{ (phosphate trivalent)}$$

représente la valence alcaline initiale de la liqueur filtrée, valence qui est la même que celle de la chaux dans l'essai précédent; mais cette identité paraît accidentelle. En effet, l'équivalence des bases contenues dans le précipité était dès lors 3,93, le quotient $\frac{3,93}{1,38} = 2,81$ est inférieur au rapport normal 3 et montre que le précipité est formé dans le cas présent par un mélange de phosphates tri et bibasiques.

» En outre, l'équivalence 3,93 étant presque double de l'équivalence 2 qui répond à la molécule initiale de baryte, BaO, il en résulte, comme plus haut, que ce précipité renferme au moins la moitié équivalente de ses bases sous forme de soude, dans l'hypothèse où il contiendrait toute la baryte; ou davantage, à proportion de la baryte demeurée dans la dissolution.

» Une fois le précipité immédiat séparé, ces proportions ne varient guère dans la liqueur, les titres respectifs estimés au méthylorange et à la phtaléine demeurant sensiblement les mêmes.

» Mais il en est autrement si l'on maintient le précipité en contact avec son eau mère (n° 3). Au bout de quarante-huit heures, le titre estimé à la phtaléine a diminué d'un tiers; estimé au méthylorange, de près d'un quart. Voici ce que signifient ces diminutions.

» La liqueur 3 ne renferme plus que $0^{éq},45$ de PO^4R^3 soluble, dose capable de saturer $0^{éq},90$ d'acide vis-à-vis du méthylorange.

» L'excès $1,06 - 0,90 = 0^{éq},16$ représente PO^4R^2H soluble. Dès lors

$$0^{mol},45 + 0,16 = 0,61 \text{ de } PO^4H^3$$

est resté en dissolution, et par conséquent $1^{mol},39$ PO^4H^3 a été précipitée, dose supérieure à celle que la chaux avait précipitée plus haut.

» D'autre part,

$$\begin{aligned} 0,45 \times 3 &= 1,35 \\ 0,16 \times 2 &= 0,32 \\ \text{Total} \ldots\ldots\ldots\ldots &\ \ 1,67\,R \end{aligned}$$

telle est la valence alcaline finale de l'eau mère.

» Or nous avons employé $4NaO + BaO$, somme équivalente à $6R$.

» L'équivalence des bases contenues dans le précipité final est dès lors

$$6 - 1,67 = 4,33$$

D'ailleurs,

$$\frac{4,33}{1,39} = 3,15.$$

Ce chiffre exprime le rapport des bases à l'acide phosphorique dans le précipité.

» Ici, comme dans le cas de la chaux, il y a un excès, excès même plus marqué par comparaison avec le rapport normal PO^4R^3.

» En outre, l'équivalence des bases dans le précipité final, soit 4,33, est plus que double de l'équivalence 2, qui répondrait à la molécule initiale de baryte précipitante; c'est-à-dire que la dose relative de soude entraînée dans le précipité est supérieure à la dose équivalente de baryte que ce précipité doit contenir, même dans l'hypothèse où il ne resterait pas de baryte soluble dans l'eau mère.

» Le titre alcalin des composants initiaux, estimé au méthylorange, était

$$6 - 2 = 4;$$

il est tombé aussitôt à

1,36 (variation 2,64)

et après quarante-huit heures à

1,06 (variation 2,94).

» Estimé à la phtaléine

$$6 - 4 = 2;$$

il est tombé aussitôt à

0,69 (variation 1,31)

et après quarante-huit heures à

0,45 (variation 1,55).

Or

$$2,94 - 1,55 = 1,39\ PO^4H^3 \text{ précipité.}$$

» L'équation de la réaction serait dès lors la suivante, au début :

$$2PO^4H^3 + BaO + 4NaOH$$
$$= 1,31\,PO^4R^{2,84} \text{ insoluble} + 0,69\,PO^4R^3 \text{ soluble} + 0,25\,ROH \text{ soluble};$$

et après quarante-huit heures

$$1,39\,PO^4R^{3,15} \text{ insoluble} + 0,16\,PO^4R^2H \text{ soluble} + 0,61\,PO^4R^3 \text{ soluble}.$$

» En admettant que toute la baryte soit contenue dans le précipité, les $R^{3,15}$ de ce précipité se décomposeraient sensiblement en $Ba^{0,72\times2}Na^{1,71}$.

» En définitive, la proportion de PO^4H^3 éliminé par précipitation est plus que double de celle que l'on aurait pu prévoir, d'après la dose de baryte mise en œuvre : soit $1^{mol},39$ au lieu de $0^{mol},67$.

» Étudions maintenant le rapport entre l'acide phosphorique et les bases, qui correspond aux phosphates bibasiques.

» III. $PO^4H^3 + \frac{1}{2}CaO + NaOH$ ou $2PO^4H^3 + CaO + 2NaOH$. — On opère exactement de même.

	1. Liqueur filtrée immédiatement.	2. Cette liqueur après 48^h léger précipité.	3. Mélange initial filtré après 48^h.
Méthylorange, réaction alcaline.	$0^{éq},48$ HCl	$0^{éq},40$ HCl	$0^{éq},39$ HCl
Phtaléine, réaction acide......	0,25 NaOH	0,25 NaOH	0,29 NaOH

» La liqueur filtrée, dans tous les cas, est acide à un colorant et alcaline à l'autre.

» Elle contient dans la liqueur 1

$$0,48\,PO^4R^2H \text{ soluble} + 0,25\,PO^4RH^2 + 1,27\,PO^4H^3 \text{ précipité sous la forme } R^3 \text{ et } R^2H.$$

» Le phosphate bibasique soluble diminue d'abord : ce qui porte à $1,35\,PO^4H^2$ précipité.

» Mais par l'effet d'un contact prolongé entre le précipité et la liqueur, ces rapports sont devenus après quarante-huit heures

$$0,39\,PO^4R^2H \text{ soluble} + 0,29\,PO^4RH^2 \text{ soluble} + 1,32\,PO^4H^3 \text{ précipité.}$$

» Au début, l'équivalence des bases solubles était

$$\begin{aligned} 0,48 \times 2 &= 0,96 \\ 0,25 &= 0,25 \\ \hline & \ 1,21 \end{aligned}$$

leur valence initiale étant égale à 4.

» Il en résulte que leur valence dans le précipité est 2,79, dont le quotient par 1,27 égale 2,20.

» Après quarante-huit heures, l'équivalence des bases solubles étant

$$0,78 + 0,29 = 1,07,$$

leur valence dans le précipité est devenue 2,93, dont le quotient par 1,32 égale 2,22.

» La quantité de phosphate précipité s'est un peu accrue; le rapport des bases étant notablement supérieur à la bibasicité.

» Le titre des composés initiaux, estimé au méthylorange, était

$$4 - 2 = 2;$$

il est tombé aussitôt à

$$0,48 \quad \text{(variation } 1,52\text{)};$$

après quarante-huit heures, à

$$0,39 \quad \text{(variation } 1,61\text{)}.$$

» Estimé à la phtaléine

$$4 - 4 = 0,$$

il a changé de signe, soit

$$-0,25 \quad \text{et} \quad -0,29 \quad \text{(variation } 0,25 \text{ et } 0,29\text{)}.$$

» D'où résulte

$$PO^4H^3 = 1^{mol},32$$

finalement.

» La proportion de PO^4H^3 précipité est double à peu près de celle qui répondrait à la chaux employée à former du phosphate tribasique : soit $0,67\,PO^4H^3$ pour CaO. Elle est supérieure de $0^{mol},90$ à la chaux employée à former un phosphate, suivant le rapport équivalent 2,22. Il y a donc de la soude dans le précipité.

» IV. $PO^4H^4 + \frac{1}{2}BaO + NaOH$ ou $2PO^4H^3 + BaO + 2NaOH$. — Mêmes opérations :

	1. Liqueur filtrée immédiatement.	2. Liqueur après 48 heures.	3. Mélange filtré après 48 heures.
Méthylorange alcalin	$0^{éq},52$ HCl	0,52	0,51
Phtaléine acide	$0^{éq},05$ NaOH	0,08	0,05

» Ici, il n'y a guère de différence entre les trois liqueurs. On a obtenu

$$0,52\,PO^4R^2H \text{ soluble} + 0,05\,PO^4RH^2$$
$$+ 1,43\,PO^4H^3 \text{ précipité sous forme } R^3 \text{ et } R^2H.$$

» L'équivalence des bases solubles étant

$$0,52 \times 2 = 1,04$$
$$0,05$$
$$1,09$$

» La valence initiale étant 4,

» La valence des bases dans le précipité est 2,91, dont le quotient par 1,43 est 2,03.

» Le précipité est donc sensiblement bibasique.

» Le titre alcalin des composés initiaux, estimé au méthylorange, était 2; il est tombé à

0,52 (variation 1,48)

estimé à la phtaléine 0, il a changé de signe

(variation 0,05)

d'où

$$PO^4H^3 = 1,43.$$

» La proportion de PO^4H^3 précipité, soit 1,43, est double de celle qui répondrait à la baryte, supposée changée en phosphate tribasique, soit 0,67 PO^4H^2 par BaO.

» Elle est supérieure de 0,43 à celle qui répondrait à toute la baryte changée en phosphate bibasique; c'est-à-dire qu'une partie de la soude a été précipitée simultanément;

» Tous résultats concordant avec les précédents.

» Le fait de la séparation sous forme insoluble d'une fraction de soude aussi considérable dans toutes ces réactions, opérées avec deux bases simultanément, mérite une attention particulière, au point de vue des méthodes générales employées dans l'analyse pour séparer les alcalis proprement dits des terres alcalines. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les radicaux acétylométalliques;* par M. Berthelot.

« J'ai repris, en 1899, dans un travail exécuté en commun avec M. Delépine [1], l'étude des dérivés métalliques de l'acétylène, qui m'avaient d'abord occupé d'une manière générale, il y a une trentaine d'années, à une époque où l'acétylène était une substance rare, d'une préparation pénible; nous avons montré que cette étude confirme la vue première, en vertu de laquelle j'avais envisagé ces dérivés comme correspondant aux dérivés

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIX, p. 5; 1900.

métalliques de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire aux sulfures SM^2 et SMH et aux azotures AzM^3, AzM^2H et $AzMH^3$.

» Ces composés correspondent aux acétylures C^2M^2 et C^2MH, tandis que les ammoniums composés du type AzR^4 correspondent à des radicaux acétyliques du type C^2R^3, dans lequel R^3 représente une certaine somme d'hydrogène et de métal.

» Tels sont, d'après nos analyses, les dérivés de l'argentacétyle C^2Ag^3 : azotate, sulfates simples et doubles; chlorures et iodures simples et doubles; ainsi que les dérivés du cuprosacétyle (trisubstitué) C^2Cu^3 : par exemple l'iodure double $(C^2Cu^3)I.CuI$.

» Peut-être ne sera-t-il pas inutile de montrer comment les analyses intéressantes que M. Chavastelon a publiées dans ces derniers temps sur divers composés acétylocuivreux peuvent être interprétées par la même théorie.

» 1. Tel est un composé nouveau, qu'il a obtenu au moyen du chlorure cuivreux en solution chlorhydrique, lequel répond à la formule brute

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.$$

» Cette formule peut être écrite d'une autre façon, savoir :

$$(C^2H^2Cu)Cl.CuCl \quad (^1);$$

c'est un *chlorure double de cuprosacétyle* (monosubstitué), correspondant à l'iodure double d'argentacétyle

$$(C^2Ag^3)Cl.AgCl$$

et à l'iodure double de cuprosacétyle (trisubstitué)

$$(C^2Cu^3)I.CuI,$$

composés que nous avons préparés et analysés.

» Si l'on regarde la molécule de chlorure cuivreux comme renfermant 2 atomes de chlore,

$$\left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}Cl^2,$$

les composés précédents répondent aux formules dérivées

$$\left.\begin{matrix}C^2HCu^2\\Cu\end{matrix}\right\}Cl^2, \qquad \left.\begin{matrix}C^2Cu^3\\Cu\end{matrix}\right\}I^2.$$

(1) Ou bien $C^2HCu^2Cl.HCl$, *chlorhydrate de cuprosacétyle* disubstitué.

» L'accumulation du cuivre dans le second composé correspond au caractère plus foncé de sa coloration.

» 2. Le chlorure double précédent, traité par l'eau, se décompose en fournissant un autre composé, susceptible également d'être préparé au moyen des solutions de chlorure cuivreux dans le chlorure de potassium. C'est un corps pourpre, que j'ai découvert en 1866, et désigné sous le nom de *chlorure de cuprosacétyle*. M. Chavastelon représente ses analyses par la formule brute

$$C^2H^2.Cu^2Cl^2.Cu^2O.$$

» Cette formule peut être écrite autrement

$$(C^2Cu^3)Cl.CuCl + H^2O \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix} C^2Cu^3 \\ Cu \end{matrix}\right\} Cl^2.H^2O.$$

» Il s'agit donc d'un *chlorure double de cuprosacétyle* (trisubstitué), correspondant précisément à notre iodure de cuprosacétyle, rappelé plus haut.

» J'avais également signalé l'existence de certains sels doubles, *chlorures doubles de cuprosacétyle et de potassium*.

» Deux de ces sels ont été analysés par M. Chavastelon; l'un est exprimé par la formule brute

$$C^2H^2(Cu^2Cl^2)^2KCl,$$

l'autre par

$$C^2H^2[(Cu^2Cl^2)^2KCl]^2.$$

» La première répond évidemment à la constitution suivante :

$$(C^2H^2Cu)Cl.CuCl + Cu^2Cl^2.KCl,$$

et la seconde à

$$(C^2H^2Cu)Cl.CuCl + 2(Cu^2Cl^2.KCl).$$

» Les réactions de ces divers composés sont d'ailleurs conformes à la constitution que je leur attribue. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un colorant dérivé du diphénylènephénylméthane*. Note de MM. **A. Haller** et **A. Guyot**.

« Les recherches qui font l'objet de cette Note ont eu pour but de résoudre le problème suivant : étant donné un colorant dérivé du triphé-

nylméthane, comme le violet cristallisé par exemple, quelles modifications subit-il dans ses propriétés lorsqu'on le transforme, par soudure, en ortho de deux noyaux phényliques, en un colorant dérivé du phénylfluorène?

» Bien que le phénylfluorène soit connu depuis longtemps et qu'on puisse l'obtenir facilement par différentes méthodes, on n'a pas encore préparé de colorant dérivé de ce carbure. C'est à peine si l'on peut mentionner que M. Schwarz (*Ber. deutsche chem. Ges.*, t. XIV, p. 1522) et MM. R. Meyer et Paul (*Ber. deutsche chem. Ges.*, t. XXV, p. 3587) ont observé une coloration violette, d'ailleurs très peu intense, par nitration et réduction du diphénylènephénylméthane, et une coloration bleu vert, d'une certaine intensité, en additionnant d'ammoniaque une solution alcoolique du produit brut de nitration du carbure.

» Nous nous sommes proposé de préparer ces colorants en soumettant à la diazotation certains dérivés orthoamidés du triphénylméthane, procédé qui nous a été suggéré : 1° par les recherches de MM. O. Fischer et H. Schmidt (*Ber. deutsche chem. Ges.*, t. XXVII, p. 2786) qui, en diazotant l'orthoamidodiphénylméthane, l'ont transformé en fluorène; 2° par les essais de M. Staeder (*Ber. deutsche chem. Ges.*, t. XXVII, p. 3363), qui a réussi à préparer le fluorénone et l'oxyfluorénone en diazotant l'orthoamidobenzophénone et le diorthoamidobenzophénone; 3° par les résultats de MM. Grœbe et Ullmann (*Ber. deutsche chem. Ges.*, t. XXIX, p. 1876) qui obtiennent uniquement de l'oxyde de biphénylène par diazotation de l'oxyde de biphényle orthoamidé.

» Nos premières recherches ont porté sur la diazotation de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthoamidé ou leucobase du violet cristallisé orthoamidé,

$$(CH^3)^2AzC^6H^4CH\begin{cases}C^6H^4Az(CH^3)^2\\ C^6H^3Az(CH^3)^2.\\ \quad\diagdown AzH^2\end{cases}$$

base qui s'obtient facilement, soit en condensant l'hydrol de Michler avec la méta-amidodiméthylaniline, soit en nitrant et réduisant la leucobase du violet cristallisé.

» 1° *Diazotation de la base en milieu chlorhydrique.* — Bien que nous ayons fait varier de toutes les façons possibles les conditions de la diazotation, nous n'avons jamais réussi à obtenir le dérivé fluorénique cherché. En milieu très dilué et faiblement acide, le produit de la réaction est presque uniquement constitué par de l'*hexaméthyltriamidotriphénylméthane-o.-hy-*

droxylé $(CH^2)^2.Az.C^6H^4.CH\begin{smallmatrix}\diagup C^6H^4Az(CH^3)^2 \\ -C^6H^3\left\langle\begin{smallmatrix}Az(CH^3)^2\\OH\end{smallmatrix}\right.\end{smallmatrix}$. Ce composé, qui n'a pas encore été décrit, et qu'on obtiendrait probablement avec plus de facilité en condensant l'hydrol de Michler ou tétraméthyldiamidobenzhydrol avec le méta-amidophénol, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 173°, insolubles dans la potasse aqueuse, mais solubles dans la potasse alcoolique. Oxydé en milieu alcoolique par le chloranile, il donne un *violet*.

» Au fur et à mesure qu'on augmente la richesse en acide chlorhydrique du milieu dans lequel s'effectue la diazotation, on observe la formation de quantités croissantes d'un composé que nous avons identifié avec le produit de condensation de l'hydrol de Michler avec la métachlorodiméthylaniline; ce composé est donc la leucobase du violet cristallisé orthochloré. Lorsqu'on opère en milieu chlorhydrique concentré, même en l'absence de chlorure cuivreux et de cuivre métallique, cette leucobase se forme avec un rendement presque théorique et constitue le produit unique de la réaction.

» Ce dérivé chloré $(CH^3)^2AzC^6H^3Cl.CH.[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ ne figure point dans la littérature chimique. Il cristallise en fines aiguilles blanches fondant à 97°, très peu solubles dans l'alcool bouillant, mais très solubles dans le benzène et le chloroforme. Oxydé au moyen du bioxyde de plomb et de l'acide acétique, il donne un colorant bien cristallisé qui teint la laine en bain neutre en un bleu pur ne présentant aucune particularité intéressante.

» 2° *Diazotation en milieu sulfurique.* — En étudiant systématiquement les différents facteurs de la diazotation, nous avons réussi à déterminer les conditions dans lesquelles on obtient le meilleur rendement en dérivé fluorénique, rendement qui ne dépasse cependant pas 35 pour 100 de la théorie.

» En milieu sulfurique fortement étendu d'eau, on n'obtient que de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane ortho-hydroxylé décrit plus haut. Mais au fur et à mesure qu'on opère dans des milieux plus riches en acide sulfurique, on constate que le diazoïque formé est de plus en plus stable, c'est-à-dire ne se décompose qu'à des températures de plus en plus élevées, puis, à partir d'une certaine richesse en acide sulfurique qui correspond approximativement à parties égales d'eau et d'acide concentré, on constate la formation d'un produit secondaire qui est le dérivé fluorénique cherché.

Les meilleures conditions pour obtenir de notables quantités de ce dérivé sont les suivantes :

» On dissout $19^{gr},4$ ($\frac{1}{20}$ de molécule de leucobase orthoamidée dans 50^{cc} d'acide sulfurique concentré et 30^{cc} d'eau, et, à la solution refroidie vers 0°, on ajoute $3^{gr},45$ d'azotite de soude pur et 50^{cc} d'acide sulfurique concentré.

» On laisse reposer pendant une demi-heure, puis on chauffe le mélange au bain-marie bouillant jusqu'à décomposition complète du diazoïque. On étend d'eau, on ajoute quelques centimètres cubes d'éther et l'on neutralise par du carbonate de soude. Le précipité cristallisé qui se forme est constitué par un mélange d'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthohydroxylé et d'hexaméthyltriamidophénylfluorène qu'on traite par une solution alcoolique de potasse dans laquelle seul le dérivé hydroxylé est soluble. Après séparation et lavage à l'eau bouillante, le composé fluorénique est purifié par des cristallisations dans le benzène bouillant.

» L'*hexaméthyltriamidophénylfluorène* se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, très solubles dans l'alcool, peu dans la benzine froide, mais assez solubles dans la benzine bouillante et fondant à 214°. Oxydé par le chloranile en solution alcoolique, il donne une coloration vert bleu qui vire au bleu violacé par addition d'eau. L'analyse conduit à la formule $C^{25}H^{29}Az^{3}$.

» Ce corps formé aux dépens de l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane orthoamidé suivant la réaction :

$$[(CH^3)^2C^6H^4]^2, CH.C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}Az(CH^3)^2\\ AzH^2\end{array}\right. + AzO^2Na + 2SO^4H^2$$

$$= [(CH^3)^2.C^6H^4]^2\,CH.C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}Az(CH^3)^2\\ Az=AzSO^4H\end{array}\right. + SO^4NaH + 2H^2O,$$

$$\begin{array}{l}(CH^3)^2AzC^6H^4 - CH - C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}Az(CH^3)^2\\ Az=AzSO^4H\end{array}\right.\\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown C^6H^4 - Az(CH^3)^2\end{array}$$

$$= SO^4H^2 + Az^2 + (CH^3)^2Az\langle\bigcirc\rangle CH\left\langle\begin{array}{l}\langle\bigcirc\rangle Az(CH^3)^2\\ \quad | \\ \langle\bigcirc\rangle Az(CH^3)^2\end{array}\right.$$

est donc bien un dérivé du phénylfluorène.

» Si l'on considère que ce composé fluorénique ne prend naissance que par diazotation en milieu sulfurique presque concentré et qu'il est toujours

accompagné d'hexaméthyltriamidotriphénylméthane-*o*.-hydroxylé, on est tenté d'expliquer sa formation par une action secondaire et déshydratante de l'acide sulfurique sur le dérivé hydroxylé primitivement formé :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \langle\;\rangle Az(CH^3)^2 \\ (CH^3)Az\langle\;\rangle CH\langle \quad \begin{array}{l} H \\ OH \end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \langle\;\rangle Az(CH^3)^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \langle\;\rangle Az(CH^3)^2 \\ = H^2O + (CH^3)^2Az\langle\;\rangle CH\langle \quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \langle\;\rangle Az(CH^3)^2. \end{array}$$

» Pour vérifier s'il en est ainsi, nous avons chauffé le dérivé hydroxylé dans les conditions les plus diverses avec de l'acide sulfurique concentré sans jamais réussir à opérer la condensation fluorénique.

» *Bleu fluorénique :* $C^{25}H^{28}Az^3Cl + 2,5H^2O$. — L'hexaméthyltriamidophénylfluorène est une leucobase au même titre que l'hexaméthyltriamidotriphénylméthane, et fournit par oxydation, au moyen de la quantité théorique de bioxyde de plomb, un colorant dont le chlorhydrate cristallise avec une extrême facilité en aiguilles ou en feuillets à reflets fortement cuivrés, assez solubles dans l'eau à chaud, mais complètement insolubles dans l'eau additionnée de chlorure de sodium. Le colorant présente cette particularité de se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool avec des colorations bien différentes; ses solutions aqueuses sont bleu verdâtre.

» Ces dernières, additionnées d'éther, laissent déposer le colorant en longues aiguilles à reflets métalliques, renfermant deux molécules et demie d'eau de cristallisation. Il ressort de la comparaison que nous avons faite de ce nouveau colorant avec le violet cristallisé, que l'introduction d'une liaison fluorénique dans ce violet pousse la nuance vers le bleu, comme le fait d'ailleurs toute substitution en ortho dans cette molécule, sans provoquer aucune modification essentielle dans les propriétés tinctoriales. La nouvelle matière colorante est aussi sensible aux acides et aux alcalis que le violet hexaméthylé et un peu plus solide à la lumière; elle présente une moindre affinité pour les fibres animales et une légère substantivité vis-à-vis des fibres végétales. Elle possède sensiblement la même intensité que le violet cristallisé et ne manifeste aucune fluorescence. »

PHYSIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Outillage très simple et très sûr, d'application aussi rapide que facile, pour rendre inoffensifs le séjour et le travail de l'homme dans les atmosphères irrespirables contaminées par des gaz délétères;* par M. A. **Chauveau**, avec la collaboration de M. **J. Tissot**.

« L'outillage en question a pour organe essentiel un appareil à séparation des courants d'air inspiré et expiré, appareil qui est employé depuis trente ans dans les divers laboratoires de physiologie normale ou pathologique par où j'ai passé, soit à l'École vétérinaire et à la Faculté de Médecine de Lyon, soit au Muséum d'histoire naturelle. Le modèle que je présente ici, le plus perfectionné, a été spécialement construit en vue de mes études d'énergétique biologique. La description s'en trouve dans le Tome Ier du *Traité de Physique biologique*, page 755.

» Cet appareil répond aux indications suivantes qu'imposent rigoureusement les études sur les échanges respiratoires dans les diverses conditions de repos et de travail :

» 1° S'adapter aux voies normales et habituelles du courant d'air inspiré ou expiré, c'est-à-dire aux cavités nasales et non à la cavité buccale ;

» 2° Rapprocher le plus possible de la porte d'entrée de l'air dans l'organisme le système des soupapes destinées à opérer la séparation des deux courants : cela dans le but d'éviter d'allonger le canal commun et d'accroître la quantité d'air vicié entraînée de nouveau dans le poumon à chaque inspiration ;

» 3° Donner aux soupapes la plus grande mobilité possible et les construire de manière à prévenir toute adhérence avec les contours des orifices qu'elles sont chargées d'ouvrir et de fermer alternativement ;

» 4° Réduire le volume et le poids de l'appareil au point d'en rendre la présence indifférente au sujet et fixer cet appareil assez solidement pour qu'il ne soit exposé à aucun déplacement intempestif pendant les mouvements du sujet.

» Il suffit de voir l'appareil en place, en train de fonctionner, pour constater que ces diverses indications sont parfaitement réalisées.

» Des embouts de verre s'introduisent à frottement dans les narines et sont reliés par des raccords en caoutchouc mince au reste de l'appareil.

» Celui-ci se compose d'un tube transversal, qui porte au milieu les

courts branchements raccordés avec les embouts respirateurs. A l'intérieur de ce tube formé de plusieurs parties démontables, pour faciliter l'ajustage et le nettoyage, existent les deux systèmes de soupapes : minces disques d'aluminium lâchement articulés, s'appliquant exactement sur les bords *tranchants* d'orifices qui sont taillés en biseau et ne *collant jamais*, en raison de la faible étendue des surfaces de contact et malgré l'humidité abondante qui baigne constamment ces orifices, tout au moins celui qui sert au passage de l'air expiré. Il est impossible d'imaginer une plus grande mobilité pour des soupapes respiratoires. L'espace compris entre les deux systèmes est si restreint et si rapproché des narines qu'on peut considérer comme étant absolument négligeable la quantité d'air déjà respiré que l'air inspiré est exposé à entraîner avec lui au moment où il traverse cet espace.

» Enfin le poids total et le volume de cet appareil sont également négligeables. Fixé au devant de la bouche et du menton qui lui sert de point d'appui, il est relié par des cordons d'attache à une calotte en cuir appliquée sur le sommet de la tête. Cet appareil est si peu gênant que les sujets employés dans mes expériences de travail, sur la roue de Hirn, l'ont porté pendant de longues suites d'heures sans avoir jamais été le moins du monde incommodés et sans que l'appareil ait été exposé au moindre dérangement ou déplacement.

» Ces expériences portaient sur l'énergétique musculaire. On avait à recueillir fréquemment l'air expiré dans la cloche spirométrique *ad hoc*. Alors, il fallait avoir recours à un tube intermédiaire reliant cette cloche à l'appareil respirateur. Quoique ce tube intermédiaire n'ait pas moins de 4 mètres, avec un diamètre variant entre 15^{mm} et 18^{mm} seulement, le sujet n'éprouvait aucune gêne.

» Cela nous suggéra l'idée d'essayer s'il en serait de même à l'inspiration. Le résultat fut excellent. On fit inspirer le sujet à travers un tube de 10 mètres de longueur et de 18^{mm} de diamètre. Les muscles inspirateurs s'adaptèrent si vite à cet appendice qu'au bout de quelques instants le sujet n'avait plus conscience de l'accroissement de résistance qui était apporté au passage de l'air. On ajouta ensuite un tube de 10 mètres de longueur et 25^{mm} de diamètre, sans que le sujet perçût le moindre changement. En somme, il était démontré que le sujet porteur de notre appareil pouvait, sans gêne aucune, prendre à une très grande distance de sa personne l'air nécessaire à la fonction respiratoire. Et il apparaissait que cette distance pût être accrue en quelque sorte indéfiniment, à la condition d'ac-

croître la section des tubes proportionnellement à l'accroissement de leur longueur.

» En tout cas, on peut voir, par l'exemple mis sous les yeux de l'Académie, l'absolue confiance que mérite ce mode de respiration. Le sujet qui fournit cet exemple prend l'air à 20 mètres, à travers un tube de 25^{mm} de diamètre. L'aisance respiratoire est si grande qu'on pourrait probablement doubler la longueur du tube sans introduire une gêne sensible dans l'appel de l'air inspiré.

» Examinons maintenant l'utilisation possible de ce dispositif pour les secours à porter dans les caves, puits, fosses d'aisances, égouts ou autres locaux envahis par des gaz irrespirables ou délétères.

» Notre outillage est, pour cet objet, particulièrement précieux, en ce qu'il est très peu encombrant, très léger, facilement transportable et qu'il peut être appliqué au sujet sauveteur en moins d'une minute.

» Un seul point restait indéterminé, à savoir si les sujets plongés dans une atmosphère délétère ne sont pas susceptible de s'intoxiquer par la peau et les muqueuses extérieures. D'un autre côté, il fallait s'assurer pratiquement que le fonctionnement des soupapes de l'appareil nasal est assez parfait pour garantir contre toute intoxication accidentelle. C'est à quoi l'on s'est appliqué dans les expériences suivantes :

» Expérience I (*sur le chien*). — Deux sujets de même taille, attachés chacun sur une planchette, sont introduits dans un espace confiné (caisse de 350 litres de capacité destinée à l'étude des échanges respiratoires). L'un des sujets ne subit aucune préparation. Il servira de témoin. L'autre est trachéotomisé et l'appareil à soupapes, fixé à côté de lui, sur un pied, est relié au tube trachéal. Grâce à un raccord en caoutchouc qui unit l'extrémité *aspirante* de l'appareil à une des tubulures qui traversent les parois de la caisse, le sujet respire l'air de la pièce où l'on opère, tandis que le sujet témoin est obligé de respirer l'air intérieur de la caisse.

» A cet air on substitue rapidement le gaz d'éclairage, à l'aide d'une large prise qu'on fait communiquer avec une tubulure de la partie supérieure de la caisse, une tubulure de la partie inférieure restant ouverte.

» Au bout de quelques minutes, l'air qui s'échappe par cette dernière tubulure a franchement l'odeur du gaz d'éclairage. On observe alors les sujets à travers la vitre qui éclaire l'intérieur de la caisse. Le sujet témoin ne respire plus, tandis que l'autre paraît plein de vie. Le courant du gaz d'éclairage à travers la caisse est continué pendant deux heures. N'était l'air rejeté par le survivant à chaque expiration dans la caisse, on pourrait affirmer que son corps est resté tout ce temps plongé dans une atmosphère de gaz d'éclairage. Toutefois, le bruit des soupapes indique que le sujet continue à respirer avec la plus grande régularité. On arrête alors l'expérience, parce que le gaz, malgré les fenêtres ouvertes, commence à indisposer les assistants et pour-

rait aussi indisposer le patient en s'introduisant dans l'ouverture destinée à l'entrée de l'air inspiré.

» Le couvercle de la caisse enlevé, on constate que l'animal, à côté du cadavre de son camarade, a conservé toute sa vivacité. Ce résultat heureux était bien le fait de l'appareil à soupapes, car, l'appareil supprimé et la caisse refermée, un nouvel envahissement de celle-ci par le gaz d'éclairage tue le sujet en quelques minutes.

» Expérience II (*sur l'homme : M. Tissot*). — C'est une expérience d'essai, dans un milieu irrespirable, mais d'une toxicité faible ou douteuse. On s'adresse, en effet, à l'acide carbonique. L'enceinte adoptée pour cette expérience a 5850^{lit} de capacité. Elle appartient au grand calorimètre à rayonnement du laboratoire et avait été disposée pour l'étude du travail musculaire de l'homme sur la roue de Hirn. Obligé de suspendre temporairement les expériences coûteuses pour lesquelles cet appareil a été installé, j'ai été heureux de pouvoir l'utiliser dans la présente circonstance.

» Le sujet s'introduit dans cette enceinte par le trou d'homme, avec un chien témoin attaché sur une planche. Celui-ci est placé sur un tabouret et le sujet s'assied sur un autre, un peu plus bas, après avoir relié le système respirateur fixé aux narines à deux des tubulures qui traversent les parois de l'enceinte.

» A $10^h 15^m$ commence l'écoulement de l'acide carbonique dans la partie inférieure de l'enceinte. Ce gaz arrive à $10^h 40^m$ à la hauteur du chien, qui se montre très malade. A $10^h 45$, celui-ci succombe. Toute la provision d'acide carbonique réservée à cette expérience est passée dans l'enceinte à $11^h 10^m$. Une ventilation énergique opère alors le mélange du gaz irrespirable avec l'air restant et le sujet demeure encore un quart d'heure dans ce milieu. Il sort de l'enceinte à $11^h 25^m$.

» Le séjour dans l'atmosphère carbonique a donc duré une heure dix minutes. Pendant ce laps de temps, la circulation et la respiration du sujet n'ont éprouvé aucun trouble. Mais l'effet irritant du gaz substitué à l'air s'est exercé d'une manière vive sur les conjonctives, surtout avant le jeu du ventilateur, ce qui prouve que le sujet était alors plongé dans une atmosphère d'acide carbonique presque pure. L'action irritante de ce gaz se faisait aussi sentir sur la langue quand elle était tirée hors de la bouche ou que le sujet parlait aux assistants qui entouraient le calorimètre. *Mais jamais cet effet irritant ne s'est exercé sur la pituitaire ou la muqueuse laryngienne, pourtant si impressionnables*, ce qui montre bien le parfait fonctionnement des jeux de soupapes de l'appareil nasal.

» A noter l'effet d'une inspiration profonde faite intentionnellement par la bouche : il en est résulté un vertige subit qui a disparu de suite sous l'influence de l'air amené par les voies nasales dans le poumon.

» L'analyse du milieu gazeux recueilli vers la fin de l'expérience a démontré que ce milieu contenait 52 pour 100 de gaz carbonique.

» Expérience III (*sur l'homme : M. Tissot*). — On emploie cette fois, comme milieu irrespirable, le gaz d'éclairage, qui est toujours toxique, surtout par l'oxyde de carbone mêlé aux carbures d'hydrogène.

» Entrée dans l'enceinte à 3^h. Deux branchements, ouverts à plein calibre, y amènent le gaz par le haut. L'air atmosphérique, graduellement chassé, s'échappe par les orifices ménagés à la partie inférieure de l'enceinte.

» Le sujet reste debout. A $3^h 20^m$, un cobaye, introduit en même temps que lui et placé sur un tabouret, est soulevé par le sujet à la hauteur de sa poitrine. Ce cobaye tombe instantanément sur le côté. Descendu au niveau des genoux, il revient à lui très rapidement.

» A $3^h 30^m$, le cobaye, laissé à cette même place, est atteint par le gaz, qui continue à descendre. L'animal s'affaisse de nouveau et ne se relève plus.

» Un nouveau cobaye est passé au sujet par le trou d'homme à $4^h 30^m$. Ce deuxième témoin, placé à la hauteur des genoux du sujet, tombe immédiatement sur le côté et succombe en moins d'une minute.

» L'expérience se termine à $4^h 45^m$. Elle a donc duré une heure trois quarts. Les détails de cette expérience démontrent que le corps du sujet a baigné *tout entier* dans une atmosphère de gaz irrespirable et délétère pendant une heure au minimum. Il n'en est résulté pour lui que le malaise causé par la quasi-immobilité en station debout prolongée, dans une position incommode. La circulation et la respiration sont restées absolument normales. Aucune sensation différente de celles qu'on éprouve dans l'air ordinaire n'a été perçue par le sujet. Il ne se serait pas aperçu, s'il ne l'avait su, qu'il vivait dans une atmosphère délétère.

» L'analyse a démontré que les éléments du gaz d'éclairage formaient les $\frac{98}{100}$ de cette atmosphère.

» Il est intéressant de faire savoir que le premier cobaye tenu pour mort et, comme tel, rejeté hors de l'enceinte, par le trou d'homme, a pu être rappelé à la vie, grâce à la respiration artificielle et quelques autres manœuvres.

» Expérience IV (*sur l'homme : M. Chauveau*). — Dans les expériences précédentes, l'inspiration de l'air extérieur, à l'aide de l'appareil à soupapes, s'est effectuée avec des tubes intermédiaires courts n'offrant, par conséquent, qu'une résistance insignifiante au passage du gaz aspiré. Le jeu des soupapes aurait-il aussi bien assuré la non-pénétration, dans le poumon, du milieu gazeux où le sujet était plongé, si le tube d'inspiration de l'air extérieur avait présenté une certaine résistance au passage de cet air extérieur? Il n'y avait pas lieu d'en douter. Toutefois, on crut bon de s'en assurer directement. On profita pour cela d'une tentative de simplification des conditions expérimentales.

» Sur le sujet assis entre deux tables de même hauteur, on renversa une caisse à respiration (capacité, 350^{lit}) formant cloche. Les bords de la cloche s'appuyant sur les tables, la tête du sujet occupait la partie tout à fait supérieure de cette petite enceinte. On y fit arriver le gaz d'éclairage en flots abondants, qui eurent bientôt chassé tout l'air atmosphérique primitivement contenu dans la caisse. La tête et une partie du tronc du sujet baignent alors dans le gaz d'éclairage, auquel s'ajoute seulement une quantité relativement très petite des gaz de la respiration. La toxicité de ce milieu était aussi élevée que possible, car un fort cobaye introduit dans la cloche et élevé à la hauteur du visage du sujet a succombé très rapidement.

» Quant au sujet lui-même, il est resté vingt minutes dans cette cloche et n'y a pas éprouvé le moindre malaise, si ce n'est un très léger picotement sur les conjonctives. Il faut ajouter qu'à aucun moment il n'a perçu l'odeur du gaz d'éclairage, même quand il faisait de grandes inspirations. Or, l'air était amené à l'appareil nasal par un

tube de 18^{mm} seulement de diamètre et 8^{m} de longueur, et la capacité respiratoire du sujet est très grande. L'appareil nasal fonctionnait donc aussi bien dans ces conditions qu'en l'absence de toute résistance à l'arrivée de l'air inspiré.

» Le sujet, comme le précédent, pouvait s'entretenir avec les assistants en utilisant la provision d'air d'une large inspiration. C'est seulement alors qu'il arrivait au sujet de sentir l'odeur du gaz où il était plongé. Il est probable que les soupapes devenaient à ce moment assez flottantes pour donner passage à une faible partie du gaz ambiant. D'où l'indication d'être ménager de ses paroles quand on opère dans un milieu méphitique.

» Conclusions. — 1° L'appareil nasal à séparation du courant d'air expiré et du courant d'air inspiré permet de prendre ce dernier à une grande distance du sujet, à l'aide d'un tube dont il suffit de proportionner la longueur à la section pour obtenir des résultats parfaits;

» 2° Les sujets munis de cet appareil peuvent séjourner et agir sans aucun danger dans des atmosphères irrespirables contaminées par des gaz délétères, tels que l'oxyde de carbone;

» 3° La démonstration de cette innocuité absolue est faite directement pour un séjour d'une heure de durée;

» 4° Le système se prête donc à toutes les opérations de sauvetage qu'on peut avoir à réaliser dans les locaux envahis par des gaz délétères;

» 5° Il s'y prête d'autant mieux que l'outillage est des plus simples, des plus faciles à transporter et qu'il suffit de quelques instants pour l'appliquer à l'agent sauveteur;

» 6° Au point de vue physiologique, il n'y a lieu de faire aucune réserve sur nos conclusions relatives au peu d'aptitude que la peau a manifestée pour l'absorption des poisons gazeux. Toutefois, nous attendrons, pour nous prononcer à l'égard des émanations sulfhydriques, d'en avoir éprouvé directement l'action dans les conditions de nos expériences actuelles. Ce sera très simple et très facile. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur un éclair en boule.* Note de M. J. Violle.

« Le dimanche 9 juin 1901, à $1^{h}30^{m}$ p. m., vers la fin d'un orage assez violent passant au-dessus de Fixin, près Gevrey-Chambertin (Côte-d'Or), j'ai observé un éclair en boule dans les conditions suivantes :

» J'étais à un balcon faisant face à l'est, et de là je contemplais l'orage, qui se traduisait devant moi par des éclairs se succédant, à intervalles assez rapprochés, sous la forme de traits de feu à peine sinueux et presque

verticaux, généralement redoublés, à 3^{km} environ devant moi. Puis, après un repos de quelques minutes, je vis une boule de feu paraissant tomber du ciel, à la façon d'une pierre, dans la même place où s'étaient succédé les éclairs rectilignes et de la même hauteur. Après un nouvel intervalle, la région considérée fut encore illuminée à plusieurs reprises par des éclairs en effluve, sous forme de décharges diffuses localisées en un espace restreint.

» Je ne crois pas possible d'attribuer à une erreur d'optique le phénoméne que j'ai vu et qui a été vu en même temps, de façon identique, par une personne placée à côté de moi et à laquelle il arracha une exclamation immédiate.

» Je me suis assuré, d'ailleurs, qu'il ne s'était produit alors aucune chute d'aérolithe, bien que l'aspect du phénomène ne laissât aucun doute sur sa nature électrique. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action d'un oxyde ou d'un hydrate métallique sur les solutions des sels des autres métaux : sels basiques mixtes*. Note de M. **Paul Sabatier**.

« Dans une Note récemment insérée aux *Comptes rendus* (même Tome, p. 1414), M. Recoura annonce qu'il a obtenu directement, par contact de l'hydrate cuivrique avec divers sels métalliques, des *sels basiques mixtes*, et il décrit un certain nombre de ces composés. Cette intéressante publication m'oblige à rappeler que j'ai moi-même, depuis longtemps, entrepris des recherches sur les actions que les oxydes ou hydrates métalliques produisent dans les solutions salines, et que *j'ai préparé toute une série de sels basiques mixtes* analogues à ceux que vient d'isoler M. Recoura.

» Les hydrates métalliques, ainsi que beaucoup des sels basiques qui peuvent prendre naissance, étant à peu près insolubles, les états d'équilibre ne sont atteints que très lentement dans un grand nombre de cas, si l'on opère à froid : c'est la raison qui m'a conduit à différer assez longtemps la publication définitive des résultats obtenus. A la suite de communications préliminaires faites au Congrès de l'Association Française (Pau, t. I, p. 185, 1892; Bordeaux, t. I, p. 243, 1895), ainsi qu'au Congrès des Sociétés Savantes tenu à la Sorbonne en 1895 (*Journal officiel* du 18 avril, 2190), j'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie en 1897 et 1899 plusieurs Notes sur ces questions.

» Les actions exercées par l'oxyde ou l'hydrate d'un métal sur une solution d'un sel issu d'un autre métal peuvent être rattachées à six types distincts :

» 1° Il n'y a aucune action : c'est ce qui a lieu pour l'hydrate ferrique introduit dans les solutions cuivriques, argentiques, etc.

» 2° Il y a déplacement pur et simple de l'hydrate du sel dissous : par exemple quand on met de l'oxyde d'argent ou de l'hydrate de nickel dans une solution de sel ferrique, ou aluminique.

» 3° Il y a déplacement partiel avec précipitation d'un sel basique insoluble issu de l'un des deux métaux antagonistes. Ainsi, j'ai trouvé (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 176) qu'une petite quantité d'oxyde d'argent, introduite dans une solution de nitrate cuivrique, fournit un dépôt de nitrate tétracuivrique insoluble. Au contraire, l'oxyde mercurique placé dans une solution de sulfate ferrique y précipite exclusivement du sulfate trimercurique (trouvé récemment par M. Mailhe).

» 4° Il y a oxydation du sel dissous par l'oxyde ou l'hydrate facilement réductibles, ou inversement, il y a suroxydation de l'oxyde par le sel dissous, le phénomène étant suivi dans chacun de ces cas par l'action ultérieure réciproque des produits formés, action d'où résultera fréquemment un sel basique. Un exemple du premier cas est offert par l'oxyde mercurique dans une solution de sulfate ferreux : il y a mise en liberté de mercure métallique, avec production simultanée de sulfate mercureux et de sulfate basique ferrique (Mailhe). Le second cas se rencontre dans l'action de l'oxyde cuivreux sur l'azotate d'argent : j'ai montré qu'il y a dépôt d'argent métallique et de nitrate tétracuivrique (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 363).

» 5° Il y a formation d'un *oxyde mixte*, accompagné ou non d'un sel basique. Ce genre de réaction, signalé jadis par H. Rose, se produit assez souvent quand l'un des oxydes antagonistes est l'oxyde d'argent. Ainsi, dans les solutions des sels de cobalt, l'oxyde d'argent précipite l'oxyde noir $Co(OAg)^2$; dans les solutions de sels de plomb, j'ai trouvé qu'il se produit un plombite noir $Pb(OAg)^2$ en même temps que des cristaux de nitrate diplombique. Je me propose de revenir prochainement sur cette dernière réaction.

» 6° Il y a production d'un *sel basique mixte* issu des deux métaux. J'ai observé que ce cas est assez fréquent. Ainsi j'ai indiqué (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 175 ; 1897, et t. CXXIX, p. 211 ; 1899) que l'hydrate cuivrique abandonné à froid dans les solutions aqueuses de divers sels d'argent

(nitrate, sulfate, chlorate, hyposulfate) s'y change lentement en sel basique *cristallisé* argentocuivrique, dont la composition peut changer avec la concentration des liqueurs. On peut arriver moins commodément aux mêmes sels mixtes en partant du système inverse, oxyde d'argent dans le sel de cuivre.

» M. André avait en 1888 préparé un sel de cette espèce

$$MnCl^2, 3Cu(OH)^2,$$

en faisant bouillir une solution de chlorure manganeux avec de l'oxyde cuivrique.

» J'ai observé moi-même beaucoup d'autres formations similaires, et notamment celle de *sels basiques mixtes cristallisés* dans l'action de l'hydrate cuivrique bleu ou de l'hydrate tétracuivrique sur diverses solutions salines, nitrate de cobalt, nitrate ou sulfate de nickel, etc. Sur mes conseils, l'un de mes élèves, M. Mailhe, a continué cette étude spécialement pour l'hydrate cuivrique, et pour l'oxyde mercurique, avec lequel il a déjà obtenu de nombreux sels mixtes basiques cristallisés qu'il a décrits (*Comptes rendus*, mai et juin 1901).

» Quant à l'importance que le groupement *tétracuivrique* paraît manifester dans les résultats de M. Recoura, elle résulte de la grande stabilité de ce groupement qui, ainsi que je l'ai montré antérieurement (*Comptes rendus*, t. CXXV, p. 101 et 301), donne lieu très facilement à toute une série de sels cristallisés tétracuivriques, qui se développe parallèlement à la série des sels monocuivriques. Cette tendance à donner des oxydes polymétalliques se rencontre chez d'autres métaux; et, pour eux comme pour le cuivre, elle conduit à des séries régulières de sels bien définis et cristallisés : tels sont les groupements tétrazincique, di, tri et tétramercuriques, di, tri et tétraplombiques.

» C'est à ces divers types que se rapportent la plupart des sels basiques mixtes où interviennent ces divers métaux. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant dans la Section d'Anatomie et Zoologie, pour remplir la place laissée vacante par le décès de M. *Flower*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 39,

M. Van Beneden obtient.	38 suffrages
M. Waldeyer »	1 »

M. **Édouard Van Beneden**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est élu Correspondant de l'Académie.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

GÉOMÉTRIE. — *Théorie des surfaces du troisième ordre.* Mémoire de M. **Dumont**, présenté par M. Appell.

(Commissaires : MM. Appell et Humbert.)

« Ce Mémoire est un exposé détaillé des principales propriétés des surfaces du troisième ordre traitées par les méthodes de la Géométrie projective. Une première Partie est relative à la Géométrie du troisième ordre sur une droite ou autour d'un point et au rappel des propriétés des cubiques planes. La deuxième Partie est consacrée aux surfaces du troisième ordre, à leurs principaux modes de génération, à leurs singularités, à leur classification et à leur représentation sur le plan. »

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Trois fascicules des « Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par *Albert Ier*, prince souverain de Monaco, publiés sous sa direction, avec le concours de M. *Jules Richard*. »

Fascicule XVII : Céphalopodes provenant des campagnes de la *Princesse-Alice* (1891-1897), par *Louis Joubin*.

Fascicule XVIII : Hydraires provenant des campagnes de l'*Hirondelle* (1886-1888), par *Camille Pictet* et *Maurice Bedot*.

Fascicule XIX : Étude de fonds marins provenant du voisinage des Açores et de la portion orientale de l'Atlantique nord, par *J. Thoulet*.

2° Le numéro de mai 1901 du *Bulletin mensuel de la Station géophysique d'Uccle*, par M. *E. Lagrange* (présenté par M. de Lapparent).

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Troisième série d'observations de la nouvelle étoile de Persée*. Note de M. **H. Deslandres**, présentée par M. Janssen.

« Cette note fait suite à deux notes précédentes sur la nouvelle étoile qui peuvent être ainsi résumées :

» 1° Observations du 26 février au 3 mars : La nouvelle de Persée est reconnue semblable à l'étoile nouvelle précédente du Cocher ; elle offre, comme cette dernière, les raies des protubérances solaires, très brillantes et larges, divisées en plusieurs parties, fortement déplacées vers le rouge et accolées à de larges raies noires. Le phénomène peut s'expliquer à la rigueur par un seul astre qui serait le siège d'éruptions gigantesques.

» 2° Observations du 3 mars au 17 mars : Les larges raies noires ont aussi des divisions très nettes, fortement déplacées vers le violet. Un seul astre ne peut suffire à l'explication. Il semble nécessaire d'admettre au moins deux astres qui se rapprochent l'un de l'autre avec une énorme vitesse.

» Cependant, deux étoiles nouvelles antérieures, après avoir montré au début le spectre des protubérances solaires, ont offert à la fin un spectre très simple qui est exactement celui des nébuleuses. Ce résultat singulier offre un intérêt de premier ordre.

» Aussi j'ai poursuivi l'étude spectrale de l'étoile avec le concours de M. Millochau, aide astronome, et de M. Burson, assistant, en portant principalement mon attention sur la présence ou l'absence des trois raies vertes caractéristiques des nébuleuses (à savoir, λ 500,7, la plus intense, λ 495,9 et λ 486,4, due à l'hydrogène).

» De là une troisième série d'observations (du 17 mars au 14 mai), poursuivie dans des conditions difficiles. Le temps a été généralement mauvais, et l'étoile, de laquelle le Soleil se rapprochait, a été observable à l'horizon seulement, dans les lueurs du crépuscule.

» Dans cette période, l'étoile, tout en diminuant lentement, d'une manière générale, a présenté des variations d'éclat à peu près périodiques, déjà décrites par plusieurs auteurs. L'éclat a varié de la quatrième à la septième grandeur au moins, l'amplitude des oscillations étant de une grandeur environ.

» Mais, dans ces conditions nouvelles, le grand spectrographe à deux prismes des premières observations, qui était, en mars dernier, le seul pouvant être fixé à la grande lunette de Meudon, avait une dispersion trop forte. Il a fallu organiser rapidement plusieurs appareils nouveaux : 1° pour la photographie, (*a*) une chambre nouvelle destinée au spectrographe précédent, deux fois plus courte, et donc donnant un spectre quatre fois plus intense, (*b*) un petit spectrographe à un seul prisme, (*c*) un spectrographe du type dit *oculaire*, sans fente et sans lentilles auxiliaires, assurant la photographie des spectres très faibles; 2° pour l'observation oculaire, (*a*) la substitution d'un oculaire à micromètre à la chambre photographique dans les appareils précédents, (*b*) un petit spectroscope oculaire à vision directe.

» Les appareils précédents peuvent être fixés, soit à la grande lunette de $0^m,84$, soit à la lunette photographique de $0^m,60$. En général, la photographie du vert jaune et l'observation oculaire ont été faites avec la grande lunette de $0^m,84$, et la photographie du bleu avec l'autre lunette. Parfois on a pu photographier le spectre avec les deux lunettes à la fois.

» Je résume ici les principaux résultats : Dans les deux premières séries d'observation l'étoile a présenté, dans le vert, non les raies des nébuleuses, mais les raies du parhélium (λ 492 et λ 501,5) très voisines des précédentes.

» Une épreuve du 3 mars dans le vert jaune montre trois raies larges de l'étoile juxtaposées aux trois raies fines λ486, λ492 et 501,5 de l'hydrogène et du parhélium dans le spectre terrestre de comparaison. Les deux raies larges du parhélium dans l'étoile sont déplacées vers le rouge, mais de la même quantité que la raie de l'hydrogène. L'aspect est le même sur d'autres épreuves postérieures.

» Or une épreuve de la troisième série, du 17 avril, dans le vert jaune, donne un résultat différent. Le spectre de comparaison comprend toujours ces trois mêmes raies de l'hydrogène et de l'hélium. Mais, dans l'étoile, la raie du milieu (λ 392) manque; la raie de l'hydrogène est assez intense et déplacée vers le rouge; enfin, la troisième raie est nette, quoique faible, et est déplacée vers le rouge beaucoup moins que la précédente. Toutes ces raies larges de l'étoile ont un maximum assez net du côté du violet. Si l'on mesure les positions de ces maximum, on trouve que la troisième raie a pour longueur d'onde non 501,5, mais 500,8.

» *En résumé*, le 17 avril, la nouvelle étoile *présentait très probablement la raie caractéristique des nébuleuses*. On ne peut être plus affirmatif, car la grande largeur des raies est un obstacle à la précision.

» Le 17, l'étoile avait la grandeur 5 et était voisine d'un minimum.

» Les observations ultérieures de la région verte ont été faites avec

l'œil, car les plaques photographiques du commerce sont peu sensibles dans le vert. Mais ces observations ont une valeur moindre, d'autant que les vibrations de la grande lunette apportent alors une gêne sérieuse.

» 23 avril : on trouve λ 501,4 pour la raie verte principale. Grandeur de l'étoile 4,20.

» 24 avril : on a λ 501,2; mesure douteuse.

» 14 mai : la raie verte de l'étoile voisine de λ 501,5 est notablement plus forte que la raie de l'hydrogène; sa longueur d'onde mesurée est λ 500,65. De plus, on aperçoit entre les deux raies précédentes une raie faible qui occupe à peu près la place de la raie des nébuleuses λ 495,9. Mais la faiblesse de la raie ne permet pas une mesure précise. Grandeur de l'étoile inférieure à 7.

» Bref, il est très probable que, ce jour-là, l'étoile offrait le spectre complet des nébuleuses [1].

» Ces résultats sont à rapprocher de ceux de M. de Gothard, qui a reconnu dans l'étoile en avril la présence de la raie ultra-violette λ 386 des nébuleuses, à l'époque des minimums d'éclat (*Astronomische Nachrichten*, n° 17).

» L'étoile, dans sa phase de décroissance, paraît soumise à des variations qui tantôt font prévaloir la lumière des protubérances solaires, laquelle correspond à son état initial et à ses maximums d'éclat, et tantôt laissent apparaître ou même prédominer la lumière spéciale des nébuleuses qui, d'après les analogies, doit constituer son état final.

» Il est regrettable que les conditions très défavorables de l'observation ne permettent pas de suivre facilement les transformations curieuses de la nouvelle étoile. »

---

(1) Le spectre complet des nébuleuses n'était pas seul, mais était superposé au spectre des protubérances solaires. D'ailleurs, dans cette troisième série d'observations, les nombreuses épreuves faites avec la lunette photographique et le spectrographe (*c*), sans fente et sans lentilles, montrent que les raies des protubérances solaires, tout en s'affaiblissant dans l'étoile, conservent le même aspect général que dans les première et deuxième séries.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la déformation continue des surfaces.* Note de M. **D.-Th. Egorov.**

« Dans une Note publiée dernièrement (*Comptes rendus*, p. 1100; 6 mai 1901), M. Tzitzeica a bien voulu faire allusion à l'une de mes Notes récentes (*Comptes rendus*, p. 302; 11 février 1901), en rappelant qu'il avait déjà communiqué antérieurement (*Comptes rendus*, p. 1276; 23 mai 1890) une partie de mes résultats. Je m'empresse de réparer ma faute en signalant qu'il s'agit du résultat suivant, appartenant à M. Tzitzeica : il existe une famille simplement infinie de surfaces tétraédrales

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} x &= A(a+u)^{\frac{3}{2}}(a+v)^{\frac{3}{2}},\\ y &= B(b+u)^{\frac{3}{2}}(b+v)^{\frac{3}{2}},\\ z &= C(c+u)^{\frac{3}{2}}(c+v)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned}\right.$$

applicables les unes sur les autres, le système $u=$ const., $v=$ const. étant le système conjugué commun.

» Je me propose maintenant d'indiquer quelques remarques relatives au sujet traité dans la Note récente de M. Tzitzeica.

» Il s'agit du problème suivant : *Trouver toutes les surfaces qui admettent un réseau conjugué invariable dans une déformation continue*. M. Tzitzeica s'est placé dans un cas particulier, qu'il croit d'ailleurs être le cas général (*loc. cit.*, p. 1100). Qu'il me soit permis de faire observer que, contrairement à l'opinion exprimée par M. Tzitzeica, il n'en est pas ainsi. En effet, l'analyse de M. Tzitzeica conduit seulement aux surfaces que j'avais signalées dans ma Note citée et qui se déduisent des surfaces tétraédrales (1) à l'aide des transformations de Peterson [1]. Quant au problème général, on en connaît des solutions particulières distinctes de la solution que je viens de rappeler. Il suffit de nommer les résultats obtenus par MM. Bour, Bonnet (déformation des surfaces de révolution et des surfaces moulures), Bianchi (surfaces de translation), Voss (surfaces admettant un système conjugué formé de géodésiques), Peterson [2].

---

[1] Consulter la Note citée de M. Tzitzeica, p. 1101, 1102.

[2] *Recueil mathématique de Moscou*, t. I.

» D'après les recherches de MM. Guichard, Bianchi, Cosserat, la détermination des surfaces qui admettent un réseau conjugué invariable dans une déformation continue revient, en définitive, à la recherche des équations de Laplace à invariants égaux de la forme

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u\, \partial v} = k\theta,$$

dont trois solutions quelconques θ_1, θ_2, θ_3 vérifient une relation de la forme

$$(3) \qquad \theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 = \varphi(u) + \psi(v).$$

» En supposant $k = 0$, on parvient à la plus grande partie des résultats connus; les surfaces étudiées dans la Note de M. Tzitzeica et dans la mienne correspondent à l'équation d'Euler $E\left(\frac{1}{2}\right)$. Du reste, voici un résultat qui paraît être nouveau.

» Considérons l'équation

$$(4) \qquad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u\, \partial v} = \frac{2}{(u+v)^2}\theta,$$

et ses trois solutions

$$(5) \qquad \begin{cases} \theta_1 = 2\dfrac{U}{u+v} - U', \\ \theta_2 = 2\dfrac{U_1}{u+v} - U_1', \\ \theta_3 = 2\dfrac{V}{u+v} - V', \end{cases}$$

où l'on a désigné par U, U_1 et V des fonctions de u et de v respectivement, vérifiant les relations

$$(6) \qquad \begin{cases} U^2 + U_1^2 = a_0 u^3 + a_1 u^2 + a_2 u + a_3, \\ V^2 = a_0 v^3 - a_1 v^2 + a_2 v - a_3. \end{cases}$$

» On s'aperçoit aisément que les trois solutions (5) vérifient une relation de la forme (3). La surface la plus générale admettant un système conjugué invariable dans une déformation continue et correspondant à l'équation (4) est l'enveloppe du plan

$$(7) \qquad \theta_1 x + \theta_2 y + \theta_3 z + \omega = 0,$$

où l'on a désigné par ω la solution générale de l'équation (4). On parviendrait aisément à ce même résultat en considérant la surface associée

correspondante que l'on déduit du conoïde droit en lui appliquant la transformation indiquée par M. Bianchi dans l'un de ses Mémoires insérés dans les *Annali di Matematica* (2e série, t. XVIII). »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Théorie des groupes linéaires dans un domaine arbitraire de rationalité*. Note de M. **L.-E. Dickson**, présentée par M. Jordan.

« On peut faire une corrélation entre les théories spéciales des groupes analytiques par l'étude des groupes de transformations dans un domaine général.

» J'ai démontré [1] qu'il existe quatre systèmes infinis de groupes de transformations qui sont simples dans un domaine arbitraire de rationalité [2]. Ce sont les systèmes (1), (2), (3), (4), indiqués ci-dessous. Pour le domaine C des nombres complexes, ces groupes sont les groupes continus de Sophus Lie, qui sont tous les systèmes de groupes simples et continus d'un nombre fini de paramètres.

» 1. Le groupe de toutes les transformations linéaires et homogènes de déterminant unité sur m variables, les coefficients appartenant à un domaine F, a un sous-groupe invariant maximum formé des transformations

$$\xi_i' = \mu\xi_2, \qquad [\mu^m = 1] \qquad (i = 1, 2, \ldots, m).$$

» Ainsi le groupe de transformations linéaires fractionnaires de déterminant unité sur $m - 1$ variables est simple pour tout domaine F.

» 2. Le groupe abélien linéaire (d'après la définition de M. Jordan), dans un domaine quelconque F, a pour sous-groupe invariant maximum le groupe formé par l'identité et la transformation T qui multiplie chaque variable par -1.

» 3. Le groupe linéaire et homogène le plus général dans F, qui laisse invariante la forme quadratique

$$\xi_0^2 + \xi_1\eta_1 + \xi_2\eta_2 + \ldots + \xi_m\eta_m,$$

---

(1) *Transactions of the American Mathematical Society*, octobre 1901.

(2) Pour le domaine de l'ordre fini p^n, les valeurs $p^n = 2, 3$ sont souvent exceptionnelles. Voir mon Traité *Linear Groups* (Leipzig, 1901).

est composé des transformations A, $A(\xi_m \eta_m)$, $AT_{m,\nu}$ et $AT_{m,\nu}(\xi_m \eta_m)$, où les transformations A forment un groupe simple (si $m \gtreqless 2$), et $T_{m,\nu}$ est une des transformations

$$\xi'_m = \nu \xi_m, \qquad \eta'_m = \frac{1}{\nu} \eta_m,$$

où ν n'équivaut à aucune quantité carrée du domaine F.

» 4. Le groupe linéaire et homogène qui laisse invariante

$$\xi_1 \eta_1 + \xi_2 \eta_2 + \ldots + \xi_m \eta_m$$

a un sous-groupe [de transformations A comme pour le groupe (3)] qui est simple, ou a le sous-groupe invariant maximum composé de l'identité et de T.

» J'ai trouvé deux autres systèmes infinis de groupes simples dans un domaine arbitraire ([1]). Sauf pour le domaine continu C, ces groupes ne sont pas isomorphes aux groupes précédents.

» 5. Le groupe linéaire et homogène qui laisse invariante

$$\xi_0^2 - \nu \eta_0^2 + \xi_1 \eta_1 + \xi_2 \eta_2 + \ldots + \xi_m \eta_m,$$

où ν n'est pas le carré d'une quantité du domaine F.

» 6. Soit Q le domaine qui résulte après l'extension de F par l'adjonction d'une racine de l'équation $x^2 = \nu$. Soit $\bar{y}$ la quantité conjuguée à y dans Q. Les transformations sur les variables ξ_i, $\eta_i (i = 1, \ldots, m)$, avec coefficients en Q de déterminant unité, qui laissent invariante la fonction

$$\sum_{2=1}^{m} (\xi_i \bar{\eta}_i - \eta_i \bar{\xi}_i)$$

forment le groupe hyperabélien. Le sous-groupe invariant maximum est composé des transformations

$$\xi'_i = x \xi_i, \quad \eta'_i = x \eta_i, \quad [x^{2m} = 1, x\bar{x} = 1] \quad (i = 1, \ldots, m).$$

» Ainsi le groupe hyperabélien de transformations linéaires fractionnaires est simple dans tout domaine. »

([1]) J'ai communiqué ces démonstrations à la Société de Mathématiques de Londres.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration de l'équation*

$$\Delta w - \mu^2 w = 0.$$

Note de M. S. **Zaremba**, présentée par M. Poincaré.

« L'espace étant rapporté à un système de coordonnées rectangulaires x, y, z, désignons par r la distance des points (x, y, z) et (x', y', z'), par μ un nombre réel non négatif, et par e, suivant l'usage, la base des logarithmes népériens. La fonction $\frac{e^{-\mu r}}{r}$ sera, comme on sait, une intégrale particulière de l'équation aux dérivées partielles

$$(1) \qquad \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} - \mu^2 w = 0.$$

» Substituons, dans l'expression d'un potentiel newtonien de simple couche et dans celle d'un potentiel de double couche, la fonction $\frac{e^{-\mu r}}{r}$ à la fonction $\frac{1}{r}$.

» Nous obtiendrons de nouvelles intégrales de l'équation (1), intégrales que nous appellerons *potentiel généralisé de simple couche et potentiel généralisé de double couche* ayant le nombre μ pour nombre caractéristique.

» Soient (S) une surface fermée et $\mathcal{F}(x, y, z)$ une fonction quelconque. Nous aurons à considérer les éléments suivants : 1° la valeur limite de la fonction $\mathcal{F}$ pour le côté intérieur de la surface (S); 2° la dérivée de la fonction $\mathcal{F}$ suivant la normale à la surface, pour le côté intérieur; 3° les quantités analogues pour le côté extérieur de la surface (S). Nous représenterons ces quantités par les symboles

$$(\mathcal{F})_i, \quad (\mathcal{F})_e, \quad \left(\frac{d\mathcal{F}}{d\mathcal{N}}\right)_i \quad \text{et} \quad \left(\frac{d\mathcal{F}}{d\mathcal{N}}\right)_e.$$

» Supposons que la surface fermée (S), pouvant se composer d'un nombre quelconque de nappes, admette, en chacun de ses points, un plan tangent déterminé et que l'angle aigu, formé par deux normales, soit inférieur au produit d'une constante par la distance des pieds de ces normales; supposons en outre que la portion (S') de la surface (S), située à

l'intérieur d'une sphère de rayon fixe, mais assez petit, ayant pour centre un point quelconque O pris sur la surface, n'ait jamais plus d'un seul point commun avec une parallèle à la normale en O. Cela posé, soit φ une fonction continue donnée définie sur la surface (S) et λ un paramètre variable. On peut, en s'appuyant sur les belles méthodes introduites par M. Poincaré dans la théorie des équations de la Physique, établir les propositions suivantes :

» Il existera un potentiel généralisé de simple couche u, fonction analytique du paramètre λ, vérifiant l'équation

$$\left(\frac{du}{d\mathfrak{N}}\right)_e - \left(\frac{du}{d\mathfrak{N}}\right)_i = \lambda\left[\left(\frac{du}{d\mathfrak{N}}\right)_e + \left(\frac{du}{d\mathfrak{N}}\right)_i\right] + 2\varphi,$$

et ayant pour nombre caractéristique un nombre donné u, réel et non négatif. Il existera aussi un potentiel généralisé de double couche v, fonction analytique du paramètre λ et ayant aussi le nombre μ pour nombre caractéristique, tel que l'on ait

$$(v)_i - (v)_e = \lambda[(v)_i + (v)_e] + 2\varphi.$$

» Les fonctions u et v, en tant que fonctions de λ, seront des fonctions analytiques, n'admettant, à distance finie, dans le plan de la variable λ, d'autres points singuliers que des pôles simples; ces pôles seront tous réels et feront partie d'un ensemble dénombrable ne dépendant que de la surface (S) et du nombre μ; enfin les résidus polaires des fonctions u et v seront exprimables par des combinaisons linéaires et homogènes, à coefficients constants, de fonctions qui, pour $u = 0$, se réduisent aux fonctions fondamentales [1] de M. Poincaré et qui forment un ensemble dénombrable, ne dépendant que de la surface (S) et du nombre μ.

» Les propositions précédentes conduisent à une démonstration générale des méthodes de Neumann et de Robin; elles sont une généralisation et un complément de celles que j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie des Sciences de Cracovie le 4 mars 1901. »

---

(1) Poincaré, *La méthode de Neumann et le problème de Dirichlet* (*Acta mathematica*, 1896).

PHYSICO-CHIMIE. — *Actions chimiques dans les systèmes dissous ou gazeux. Tension de vapeur. Hypothèse d'Avogadro.* Note de M. **Ponsot**, présentée par M. Lippmann.

« J'ai déjà considéré les actions chimiques qui, se produisant entre deux systèmes de corps, sont limitées quelle que soit la grandeur de la dilution ou raréfaction, l'équilibre étant indépendant de cette dilution ou raréfaction (19 et 26 mars 1900).

» Le dissolvant ne prenant pas part à la réaction chimique, je suppose qu'à une dilution infinie (P et T constants), l'un des deux systèmes tende à remplacer l'autre entièrement; l'équilibre est alors variable avec la dilution; si l'on diminue la masse e du dissolvant, l'un des deux systèmes, 1 par exemple, s'accroît; si l'on augmente e, le système 2 s'accroît en même temps que m, nombre de molécules d'un de ses composants.

» Partant d'une solution non en équilibre chimique, si le système 2 doit s'y accroître, $\frac{d\Phi}{dm}$ est négatif; on établira l'équilibre

$$\frac{d\Phi}{dm} = 0,$$

en diminuant e; d'où $\frac{\partial}{\partial e}\frac{d\Phi}{dm}$ est négatif. Si, au contraire, dans une réaction spontanée, le système 2 doit diminuer, $\frac{d\Phi}{dm}$ est positif; on établira l'équilibre avec un accroissement de e; $\frac{\partial}{\partial e}\frac{d\Phi}{dm}$ est encore négatif. Or

$$\frac{\partial}{\partial e}\frac{d\Phi}{dm} = \frac{d}{dm}\frac{\partial\Phi}{\partial e} = v\frac{df_e}{dm},$$

f_e étant la tension de vapeur du dissolvant et v le volume spécifique correspondant, d'où :

» *La formation réelle ou virtuelle du système qui tend à exister seul à une dilution infinie et qui décroît quand on enlève du dissolvant, diminue la tension de vapeur de ce dissolvant ; celle du système antagoniste accroît cette tension de vapeur.*

» Le dissolvant étant enlevé entièrement, le système 2 n'a pas entièrement disparu; il décroîtra encore si la pression tend vers l'infini. A re-

marquer que le système pourra devenir hétérogène et que, pour e infini, $v\frac{df}{dm}$ tend vers zéro.

» *Pression osmotique.* — La solution est maintenant soumise à une pression variable P qui la met en équilibre avec le dissolvant, sous une pression invariable p; dP est la différentielle de la pression osmotique $\Pi = P - p$. Partant d'une solution en équilibre chimique, si P croît, le système 1 augmente; si P décroît, le système 2 croît ainsi que la masse m d'un de ses composants

$$\frac{\partial}{\partial P}\frac{d\Phi}{dm_{PT}} \quad \text{ou} \quad \frac{dV}{dm}$$

est positif.

» V étant le volume de la solution, supposons que les systèmes 1 et 2 soient en proportions équivalentes, si V_1 est le volume de la solution où le système 1 serait entièrement formé, V_2 le volume correspondant pour le système 2 sous la pression osmotique Π, $\Pi(V_2 - V_1)$ est positif, quel que soit Π.

» *Systèmes gazeux.* — La pression P exercée sur le mélange gazeux remplace ici la pression osmotique; la conclusion précédente se retrouve facilement. $P(V_2 - V_1)$ est positif, quel que soit P.

» PV_2 et PV_1 tendent chacun vers une valeur limite, il en est de même de leur différence.

» *Conséquence.* — Considérons l'équilibre chimique représenté par l'équation suivante entre les corps A, B, M, N,

$$n_1 A + n_2 B \rightleftarrows n_3 M + n_4 N,$$

n_1, n_2, n_3, n_4 étant le nombre de molécules réagissantes pour chacun des corps, la masse moléculaire choisie pour chaque corps étant celle qui satisfait le mieux à l'hypothèse d'Avogadro.

» On a

$$\text{limite } PV_1 = \lim n_1 p_1 v_1 + n_2 p_2 v_2,$$
$$\text{limite } PV_2 = \lim n_3 p_3 v_3 + n_4 p_4 v_4,$$

posant, en général, $\lim pv = i\text{RT}$, on a

$$i_3 n_3 + i_4 n_4 > i_1 n_1 + i_2 n_2.$$

et, dans les réactions chimiques limitées dont l'équilibre varie avec la tem-

pérature et avec la pression, si

$$n_3 + n_4 = n_1 + n_2 \qquad \text{ou encore} \qquad n_3 = n_4 = n_1 = n_2,$$

comme dans l'équilibre

$$CO^2 + H^2 = CO + H^2O,$$

étudié par M. Boudouard; il faut que les valeurs *de ι soient inégales, ce qui exige que l'hypothèse d'Avogadro ne soit pas regardée comme rigoureuse.*

» Même conclusion relativement aux systèmes dissous.

» *Remarque.* — L'expérience apprend que, lorsqu'on élève la température des corps composés, ces corps se décomposent, se dissocient en d'autres corps qui peuvent provoquer de nouvelles réactions chimiques. De même, certains corps simples subissent des transformations chimiques quand on élève leur température.

» Lorsque nous considérons un équilibre chimique, nous le représentons généralement par une équation chimique simple; cela n'est conforme à l'expérience que si chaque corps, figurant dans l'équation, se trouve réellement dans le mélange sans trace de décomposition. On ne peut l'admettre que dans certains cas et dans certaines limites de température et de pression. Lorsqu'un corps entrant dans l'équation chimique de l'équilibre subit une décomposition limitée, il en résulte que le volume moléculaire de ce corps, considéré seul, n'est plus une grandeur réelle. »

PHYSICO-CHIMIE. — *Constantes capillaires de liquides organiques.* Note de MM. **Ph.-A. Guye** et **A. Baud**, présentée par M. A. Haller.

« Nous avons effectué une seconde série de déterminations de constantes capillaires relatives à des liquides organiques; nous en transcrivons les détails dans le Tableau suivant, établi de la même façon que celui reproduit dans notre précédente Communication [1].

$t°$.	d.	γ.	$\gamma(M v)^{\frac{2}{3}}$.	K.	x.
	$C^4H^9.CH:N.OH$		*Valéroxime.*	M = 101.	
16,2	0,8958	27,28	636,66	»	»
55,4	0,8608	23,58	565,12	1,825	1,25
106,4	0,8144	19,40	482,44	1,709	1,39
152,2	0,7715	15,58	401,70	1,727	1,35

(1) Voir Guye et Baud, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1481.

t°.	d.	γ.	$\gamma(M\nu)^{\frac{2}{3}}$.	K.	x.
$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle C:N.OH$		*Méthyléthylcétoxime.*		M = 87.	
13,8	0,9263	29,30	605,40	»	»
150,4	0,7963	16,05	366,81	1,746	1,33
$C^6H^5.O.CO.NH^2$		*Phényluréthane.*		M = 137.	
63,8	1,0780	34,17	857,09	»	»
108,8	1,0388	30,68	794,90	1,382	1,90
152,8	0,9990	26,17	695, 9	1,810	1,26
$CH^3.O.CO.NH^2$		*Méthyluréthane.*		M = 75.	
55,9	1,1358	37,49	612,47	»	»
101,2	1,0872	32, 2	541, 6	1,564	1,57
150,9	1,0334	26,70	464,55	1,557	1,58
$C^2H^5O.CO.NH^2$		*Éthyluréthane.*		M = 89.	
65,1	1,0395	30,26	587,81	»	»
107,6	1,0006	26,30	524,06	1,500	1,68
152,6	0,9509	22,00	453,30	1,537	1,62
$C^3H^7.O.CO.NH^2$		*Isopropyluréthane.*		M = 103	
65,5	0,9951	27,67	610,00	»	»
107,3	0,9552	24,18	547,80	1,488	1,701
152,4	0,9097	20,56	481,16	1,494	1,691

» L'examen des valeurs numériques de K et x obtenues conduit à formuler les conclusions suivantes :

» 1. Tous les corps mentionnés plus haut sont polymérisés à l'état liquide; les uréthanes de la série grasse et le valéroxime conservent chacun le même degré de polymérisation dans tout l'intervalle de température dans lequel ils ont été étudiés; le phényluréthane, formé de molécules doubles à basse température, se décompose en molécules plus simples à température élevée.

» Aux groupes chimiques déjà connus, comme caractérisés par la polymérisation à l'état liquide (eau, alcools, acides, cétones, nitriles aliphatiques), il faut donc ajouter le groupe des oximes et celui des uréthanes.

» 2. Le groupe des uréthanes aliphatiques donne lieu à une observation tout à fait nouvelle : à l'inverse de ce que l'on observe chez tous les groupes

de liquides anormaux, le dérivé méthylé est moins polymérisé que le dérivé éthylé, et celui-ci, moins que le composé propylé.

» 3. Si l'on rapproche nos résultats de ceux de nos devanciers, on est amené à conclure que les phénomènes de polymérisation des liquides sont en relation étroite avec la fonction chimique. En effet, on les observe jusqu'à présent avec les fonctions : OH alcoolique, OH acide, CO des cétones et aldéhydes, CN des nitriles, NH^2 des amines aromatiques, fonctions que nous appellerons, pour abréger, *fonctions polymérisantes*.

» Il est aisé de constater que lorsqu'un corps présente deux de ces fonctions, la polymérisation est, en général, plus accentuée, à complexité moléculaire égale, que lorsqu'une seule entre en jeu.

» *Exemples :* Les acides gras, avec les deux fonctions polymérisantes CO et OH, sont plus polymérisés que les alcools ou cétones du même nombre d'atomes de carbone (voir les mesures de MM. Ramsay et Shields et de MM. Dutoit et Friederich); de même les uréthanes, avec les deux fonctions polymérisantes NH^2 et CO, sont plus polymérisés que les amines ou cétones de même complexité moléculaire :

		K.
Aniline................	$C^6H^5.NH^2$	1,60 à 2,05
Acétophénone............	$CH^3.CO.C^6H^5$	2,14
Phényluréthane..........	$C^6H^5.OCONH^2$	1,38 à 1,81

» Ces faits nous paraissent confirmer l'opinion émise dès 1892 par l'un de nous (1) que la polymérisation des liquides, telle qu'elle est révélée par la méthode des ascensions capillaires et d'autres propriétés physiques, doit être considérée comme d'ordre essentiellement chimique, analogue à celle de l'aldéhyde dans la paraldéhyde ou à celle du cyanogène dans les dérivés du tricyanogène et, par conséquent, toute différente d'une association physique de molécules chimiques simples.

» Nous ne croyons pas inutile de rappeler à ce propos que cette conception est confirmée par la mise en évidence de deux pouvoirs rotatoires $(\alpha)_D$ différents (2) pour les molécules simples et complexes, qui constituent l'alcool amylique actif et l'acide valérique actif. »

---

(1) Ph.-A. Guye, *Ann. Ch. Ph.*, 6e série, t. XIII, p. 242. — *Arch. Sc. ph. nat. Genève*, 3e série, t. XXIII, p. 231, et 3e série, t. XXXI, p. 38 et 164.

(2) Guye et Aston, *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 819, et t. CXXX, p. 585.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation de l'oxyde phosphoreux.* Note de M. A. **Besson**, présentée par M. Troost.

« J'ai eu l'honneur, en l'année 1897, de présenter à l'Académie deux Notes ([1]) sur les modes de formation et les principales propriétés d'un nouvel oxyde du phosphore, l'oxyde phosphoreux P^2O que j'avais obtenu par trois procédés différents :

» 1° Action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur le chlorure de phosphoryle en présence d'acide bromhydrique à une température de 50°-100°;

» 2° Action du trichlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux, les deux substances étant chauffées au bain-marie à 100° dans un appareil à reflux et dans un courant de gaz inerte (CO^2);

» 3° Oxydation du phosphore en solution chlorocarbonique par de l'air sec et à une douce chaleur.

» A la suite de la production du même corps à composition définie dans ces différentes réactions, j'avais été amené à faire l'hypothèse que les différents sous-oxydes de phosphore précédemment signalés (oxydes jaune ou rouge de Leverrier, Gautier, etc.) devaient être formés d'oxyde phosphoreux impur :

» Dans cette hypothèse, l'oxyde rouge de Leverrier eût été de l'oxyde phosphoreux renfermant du phosphore $P^4O = P^2O + P^2$; l'oxyde jaune de Gautier, obtenu avec les mêmes produits, mais dans des circonstances un peu différentes du procédé (2°), de l'oxyde phosphoreux associé à du phosphure solide d'hydrogène $P^4OH = P^2O + P^2H$, etc.

» Or, depuis lors, Michaelis, d'abord en collaboration avec Pitsch, puis avec Arend, a repris l'étude des oxydes inférieurs du phosphore dans deux Mémoires publiés dans les *Annales de Liebig*, t. CCCX, p. 45, et t. CCCXIV, p. 259.

» Ce travail, qui fait le plus grand honneur aux deux chimistes qui en sont les auteurs, conduit à admettre définitivement l'existence du sous-oxyde de phosphure P^4O, connu sous le nom d'*oxyde de Leverrier*, qui s'obtient notamment à l'état de pureté, d'après les auteurs du travail que je

---

([1]) *Sur un nouvel oxyde du phosphore, l'oxyde phosphoreux* P^2O (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 763); *Sur l'oxyde phosphoreux* (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 1032).

viens de citer, en précipitant par un acide dilué une solution de phosphore dans la potasse alcoolique.

» La similitude de l'aspect et des propriétés physiques attribuées à ce corps par les chimistes allemands avec ceux de l'oxyde phosphoreux, ainsi qu'un certain doute sur l'existence de ce corps que semblent émettre ces chimistes, m'ont décidé à reprendre mon travail antérieur.

» J'ai préparé de l'oxyde phosphoreux par le procédé fondamental, en dissolvant du gaz bromhydrique à froid dans du chlorure de phosphoryle pur, puis faisant passer un courant de gaz PH^3; la formation de bromure de phosphonium à froid est accompagnée du dépôt dès cette température d'une petite quantité de corps solide jaunâtre, mais ce n'est qu'en portant la température au-dessus de 50° que sa formation devient régulière. En maintenant quelques heures au bain-marie bouillant, on constate la formation d'un dépôt volumineux jaune orangé, qu'on sépare par filtration sur de l'amiante.

» Ce corps retient énergiquement de petites quantités d'éléments halogènes, qu'un épuisement prolongé par différents liquides anhydres (CCl^4, CS^2, éther) a été incapable de faire disparaître. Il a fallu recourir à un chauffage à 100°, en tube scellé avec de l'eau, pendant quelques heures; l'atmosphère du tube renferme, à l'ouverture, un peu d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Le précipité orangé retenu par un filtre est desséché dans le vide, d'abord à froid, puis à 100°.

» Il ne renferme plus trace d'élément halogène; le phosphore y a été dosé, pour suivre le même mode opératoire que les chimistes allemands, en dissolvant la substance dans l'eau de brome et précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

» Les résultats de trois analyses sont les suivants :

	I.	II.	III.	Théorie pour P^2O.	Théorie pour P^4O.
P pour 100......	80,09	79,89	79,85	79,49	88,57

» D'autre part, je possédais encore un échantillon obtenu autrefois par le procédé (2°), action de l'acide phosphoreux sur le trichlorure de phosphore. Analysé dans des conditions semblables, il a donné pour résultat : P pour 100 = 80,03.

» Il ressort de là qu'aucun doute ne peut subsister au sujet de l'existence de l'oxyde phosphoreux P^2O que j'ai précédemment décrit. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'action des radiations solaires sur le chlorure d'argent en présence d'hydrogène.* Note de M. **Jouniaux**, présentée par M. Troost.

« Lorsque, dans une atmosphère limitée d'hydrogène pur, on expose du chlorure d'argent pulvérulent à la lumière solaire, il ne tarde pas à perdre sa couleur blanche pour noircir après avoir passé par une série de teintes intermédiaires. Il se forme, dans ces conditions, de l'argent métallique, au moins à la surface des particules du chlorure, et l'on constate que de l'acide chlorhydrique gazeux prend naissance :

Durée de l'insolation.	Proportion centésimale d'hydracide formé.
8 jours	11,40
15 jours	16,85
5 semaines	37,12
2 mois	41,44
3 mois	43,88
4 mois	50,09
5 mois	52,08
6 mois	59,59
18 mois	67,24

» Remarquons combien la réaction est lente, puisque même au bout de dix-huit mois d'exposition à la lumière les $\frac{2}{3}$ seulement du mélange gazeux que renferme le système sont occupés par l'acide chlorhydrique.

» En second lieu, l'expérience montre que la quantité d'hydracide formé est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la surface du chlorure d'argent qui reçoit l'impression lumineuse.

» Si, en effet, nous exposons à la lumière solaire, côte à côte et pendant le même temps, des tubes scellés renfermant de l'hydrogène et un même poids (1^{gr}) de chlorure d'argent, en morceaux de plus en plus volumineux que des tamisations fractionnées permettent aisément de préparer, on obtient des nombres bien différents :

Durée de l'insolation.	Proportion centésimale d'hydracide formé.
6 mois	59,91
»	42,31
»	35,10
»	26,69
»	16,98

On voit ici l'influence très nette de la surface du chlorure d'argent insolé sur la formation du gaz acide chlorhydrique.

» Nous avons d'ailleurs fait varier, dans des limites assez larges, la masse du chlorure d'argent pulvérulent introduit dans les tubes scellés dont les volumes étaient comme précédemment sensiblement constants.

» Le Tableau suivant indique les résultats trouvés :

Durée de l'insolation.	Poids du chlorure d'argent en expérience.	Proportion centésimale d'hydracide formé.
	gr.	
6 mois	0,20	24,34
»	0,50	33,63
»	1	59,59
»	5	90,23
18 mois	0,20	31,78
»	0,30	33,24
»	1	67,24
»	5	98,99

» Ce dernier résultat est très important. Il montre qu'après une exposition au soleil suffisamment prolongée, et avec une quantité convenable de chlorure d'argent, tout l'hydrogène est transformé en acide chlorhydrique.

» L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent, à la température ordinaire et à la lumière, nous a d'ailleurs fourni une vérification de ce fait intéressant.

» Si, en effet, on expose aux radiations solaires des tubes scellés renfermant initialement de l'argent pur et de l'acide chlorhydrique sec, on ne trouve jamais à l'analyse la moindre trace d'hydrogène, même après dix-neuf mois d'insolation. Le gaz que renfermaient alors les tubes expérimentés était toujours de l'acide chlorhydrique pur, complètement absorbable par l'eau. Ajoutons que l'aspect de l'argent n'a jamais été modifié pendant l'expérience : il a constamment conservé sa teinte blanche primitive. La réaction

$$Ag + HCl = AgCl + H$$

n'a donc pas lieu à la température ordinaire et au soleil.

» Dans une Note que nous avons eu l'honneur de soumettre à l'Académie [1], nous avons montré que la réduction du chlorure d'argent par

[1] *Sur l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'argent et réaction inverse* (*Comptes rendus*, 27 novembre 1899).

l'hydrogène ne commençait à devenir appréciable qu'à 250°. A toutes les températures inférieures à 200°, cette réduction n'a pas lieu. En sorte que, à la température ordinaire et dans l'obscurité, un système renfermant du chlorure d'argent et de l'hydrogène est en équilibre, mais cet état d'équilibre cesse brusquement si l'on fait tomber sur ce système un faisceau de radiations solaires. Lorsqu'on se place dans certaines conditions expérimentales déterminées, on peut aller jusqu'à transformer tout l'hydrogène en acide chlorhydrique, réaction que les seules actions calorifiques ne réussissent pas à rendre totale, dans les limites de température où il nous a été possible d'opérer. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'oxyde mercurique sur les solutions aqueuses des sels métalliques*. Note de M. **A. Mailhe.**

« Dans une précédente Communication (*Comptes rendus*, t. CXXII; mai 1901), j'ai fait connaître l'action que l'oxyde mercurique exerce sur les solutions aqueuses de divers sels métalliques de zinc, de nickel, de cobalt, de cuivre. Nous indiquerons aujourd'hui les résultats obtenus avec quelques autres classes de sels.

» I. *Sels de manganèse.* — Lorsqu'on ajoute de l'oxyde de mercure récemment précipité à une solution de *chlorure de manganèse*, on a d'abord formation d'un précipité blanc d'hydrate manganeux qui ne tarde pas à brunir par suite d'une suroxydation, faisant place à un précipité gélatineux formé, ainsi que Rose l'avait indiqué, par un oxychlorure de manganèse mêlé d'oxyde manganoso-manganique.

» Au sein d'une solution de *sulfate manganeux,* l'oxyde mercurique ne produit aucun déplacement, même après plusieurs mois de contact.

» Dans une solution concentrée d'*azotate de manganèse,* l'oxyde jaune de mercure est remplacé par un précipité blanc cristallin qui se présente au microscope sous la forme de prismes hexagonaux bipyramidés ayant la composition d'un nitrate basique mixte manganoso-mercurique de formule

$$(AzO^3)^2 Hg Mn O, 3 H^2 O.$$

» Ces cristaux blancs noircissent peu à peu à la surface sans que leur composition soit sensiblement modifiée.

» L'oxyde rouge mercurique donne lieu à la même formation.

» II. *Sels de cadmium.* — L'oxyde mercurique, ajouté à une solution de *chlorure de cadmium,* en précipite rapidement une poudre blanche amorphe d'aspect gélatineux, constituée par un oxychlorure de cadmium de formule

$$Cd Cl^2 Cd O, 7 H^2 O.$$

» Un précipité d'oxybromure de cadmium se produit dans les mêmes circonstances par action de l'oxyde de mercure dans une solution de *bromure de cadmium*.

» Dans une solution de *sulfate de cadmium*, l'oxyde jaune ne donne lieu à aucun déplacement; mais dans une solution d'*azotate de cadmium*, il y a formation d'un précipité blanc constitué par des prismes ou des lames clinorhombiques ayant la composition d'un nitrate basique double de cadmium et de mercure

$$(AzO^3)^2 Hg.CdO, 3H^2O.$$

» III. *Sels de plomb.* — Au sein d'une solution de *chlorure de plomb*, l'oxyde de mercure récemment précipité disparaît peu à peu et est remplacé par une poudre blanche constituée par un chlorure basique double de plomb et de mercure de composition

$$HgCl^2.2PbO, 2H^2O.$$

» L'*azotate de plomb* n'a donné lieu, au contact de l'oxyde de mercure, à aucun déplacement.

» IV. *Sels ferreux.* — L'action de l'oxyde mercurique sur les sels de fer est particulièrement intéressante.

» Si à du *chlorure ferreux*, préparé soigneusement à l'abri de l'air, on ajoute à la fois une assez grande quantité d'oxyde mercurique récemment précipité, on a formation d'une poudre noire qui presque instantanément prend une couleur jaune brun. Cette poudre lavée et séchée semble présenter une composition homogène. En effet, l'eau bouillante ne la décompose pas, tandis que l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique en séparent à chaud une poudre blanche amorphe constituée par du *chlorure mercureux* (60 pour 100) et dissolvent un chlorure ferrique très basique formé, pour 100 parties, de 3,5 de chlore pour 16,5 de fer.

» Mais si, au lieu d'ajouter brusquement l'oxyde de mercure à la solution de chlorure ferreux, on l'ajoute peu à peu, en se plaçant toujours à l'abri de l'air, cet oxyde devient d'abord noir, puis jaune brun et finalement blanc. En opérant ainsi l'on obtient une poudre blanche amorphe insoluble dans l'acide azotique à froid, constituée uniquement par du chlorure mercureux, en même temps que la liqueur se charge de chlorure ferrique.

» Dans une solution de *sulfate ferreux* privée de sulfate ferrique, et à l'abri de l'air, l'oxyde mercurique se change instantanément en une poudre noire, en même temps qu'il y a précipitation du fer sous forme de sulfate ferrique basique. Mais si le contact est assez prolongé, la poudre noire disparaît et laisse la place à une poudre jaune amorphe où l'on constate la présence de mercure métallique et qui peut être considérée comme formée par un mélange de sulfate mercureux et d'un sulfate basique de fer de formule

$$(SO^4)^3 Fe^2, Fe^2O^3, nH^2O.$$

» La liqueur provenant de l'action de l'oxyde de mercure sur le sulfate ferreux a une coloration rouge, elle ne contient pas de mercure.

» V. *Sels ferriques.* — En présence d'une solution de *chlorure ferrique*, l'oxyde de mercure est dissous, puis laisse déposer un précipité rouge gélatineux d'oxychlorure.

» Si à une solution de *sulfate ferrique* on ajoute de l'oxyde de mercure, il se dépose une poudre amorphe jaune cirtron constituée par un sulfate basique de mercure qui présente la composition du turbith minéral :

$$SO^4Hg . 2HgO.$$

» L'oxyde mercurique ajouté à une solution d'*azotate ferrique* se dissout peu à peu, puis quand la saturation est complète il se dépose une poudre cristalline formée de tables hexagonales irrégulières paraissant appartenir au système monoclinique. Ces tables séchées ne peuvent être privées totalement de leur eau mère qui leur communique une teinte jaune due au sel ferrique entraîné (la proportion de fer ainsi fixé est de 4 pour 100). Ces cristaux présentent la composition d'un azotate basique de mercure déjà connu :

$$(AzO^3)^2 Hg . HgO, H^2O.$$

» Ces résultats, ainsi que ceux que nous avons indiqués antérieurement, montrent que l'oxyde de mercure, contrairement à ce qu'avait annoncé Rose, *déplace à froid* les oxydes, non seulement des solutions de leurs chlorures, mais aussi des solutions de la plupart des sels oxygénés, en particulier des azotates. L'action négative obtenue avec les solutions des sulfates métalliques tient sans doute à la faible concentration de ces solutions.

» L'action de l'oxyde de mercure sur les dissolutions des azotates et des chlorures ne précipite pas simplement un oxyde, mais un sel basique simple ou un sel basique mixte.

» Cette formation d'un sel basique mixte avec les azotates est plus rapide à chaud. Chaque fois qu'on traite une solution d'un azotate métallique par l'oxyde mercurique, il y a dissolution de l'oxyde, puis, par refroidissement, dépôt d'un azotate basique mixte cristallisé. Ces azotates basiques cristallisés présentent, à la quantité d'eau près, la même composition, mais une cristallisation différente des azotates mixtes obtenus à froid :

$$(AzO^3)^2 Hg . ZnO, H^2O.$$
$$2(AzO^3)^2 Hg . 3NiO, 8H^2O.$$
$$(AzO^3)^2 Hg . NiO, 2H^2O.$$
$$(AzO^3)^2 Hg . CoO, 4H^2O.$$
$$(AzO^3)^2 Hg . CuO, 2H^2O.$$
$$(AzO^3)^2 Hg . MnO, 2H^2O.$$
$$(AzO^3)^2 Hg . CdO, 2H^2O.$$

» M. Recoura a publié récemment (*Comptes rendus,* 17 juin) une Note sur

les sels mixtes qu'il obtient par action de l'hydrate cuivrique sur divers sels métalliques. J'ai moi-même entrepris, parallèlement à ceux de l'oxyde de mercure, des travaux sur ce point. J'ai obtenu ainsi particulièrement avec le chlorure et le bromure de zinc, le chlorure de cobalt, le bromure de nickel, les azotates de Ni, de Co, etc., des composés cristallisés bien définis que j'aurai l'honneur de décrire prochainement. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Observations sur les sels basiques renfermant plusieurs oxydes métalliques.* Note de M. G. **André**.

« A propos des Notes communiquées tout récemment à l'Académie par MM. Mailhe (ce Volume, p. 1273) et Recoura (ce Volume, p. 1414), je me permets de rappeler que j'ai déjà décrit, il y a plusieurs années [1], des oxychlorures complexes constituant des sels basiques à deux métaux, et notamment les corps que l'on obtient en combinant les chlorures de calcium, de baryum, de strontium avec les oxydes de plomb et de mercure, le chlorure de zinc avec les oxydes de plomb, de mercure et de cuivre, le chlorure de manganèse avec l'oxyde de cuivre. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action des bases et des acides sur les sels d'amines.* Note de M. **Albert Colson**, présentée par M. H. Moissan.

« I. J'ai établi que la pipéridine au contact des sels ammoniacaux donne lieu à une réaction limitée par la tension du gaz ammoniac [2]. Je vais indiquer quelques mesures de tensions et montrer que la réversibilité de la réaction présente des particularités analogues à celles que j'ai signalées à propos de la dissociation du carbonate d'argent.

» Plaçons du chlorhydrate de pipéridine sec dans du gaz ammoniacal séché sur de la baryte potassée. A la température de la glace fondante, l'absorption commence quand la pression de l'ammoniaque équivaut à une colonne mercurielle verticale de 1255^{mm}. Dès que l'on dépasse cette pression, elle se rétablit lentement, et j'ai dit ailleurs que, si l'on opère dans un tube incliné, on constate un écoulement de pipéridine qui dénote

(1) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 359 et 431; 1887; t. CVI, p. 854; 1888.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 502; 1897.

un déplacement de cette base conforme à l'équation

$$(1) \qquad P, HCl + AzH^3 = AzH^3, HCl + P.$$

Donc à la température de 0° le déplacement exige une pression de.	1255^mm
A 6°,7 on constate que le déplacement se fait sous pression de	1595
A 8°,3 » » »	1698

» Si, après avoir absorbé une certaine masse d'ammoniaque à température fixe, on abaisse la pression au-dessous de la tension, celle-ci ne se rétablit que pour de faibles variations de la pression.

» Cela tient à la formation des sels polyammoniés $AzH^4Cl, nAzH^3$ découverts par M. Troost. Nous produisons, en effet, du chlorhydrate d'ammoniaque naissant à l'aide d'un excès d'ammoniaque, c'est-à-dire que nous réalisons les conditions de préparation des composés de M. Troost, et leur tension propre de dissociation peut apparaître à la suite d'une trop grande dépression du gaz ammoniac.

» Cependant la réversibilité de la réaction (1) reste établie par ce fait que, si l'on verse une molécule de pipéridine sèche sur 1 molécule de chlorhydrate d'ammoniaque sec, la réaction est immédiate et donne une tension qui à 0° est sensiblement celle que nous avons observée dans l'expérience directe.

» Toutefois la réaction se ralentit considérablement si les corps en présence sont rigoureusement secs, et plus encore si, au lieu d'opérer en atmosphère ammoniacale, on opère dans un tube rempli d'air sec. Le retard apporté à la réaction est alors tel qu'au bout de deux jours la pression manométrique ne change pas; ce n'est qu'en chauffant le mélange à 50° qu'une tension se manifeste; à 100° la réaction s'amorce aussitôt et continue à la température ordinaire. Une trace d'eau produit le même effet qu'une surélévation de température : la réaction, lente au début, devient bientôt sensible, de sorte qu'en l'absence d'eau ou, plus généralement, d'un dissolvant, l'air sec empêche ou du moins ralentit considérablement l'action d'un liquide, la pipéridine, sur un solide, tel que le chlorhydrate d'ammoniaque.

» Il semble que le liquide agisse initialement par la très faible tension de sa vapeur; dans l'air sec, l'émission des vapeurs est lente, il est donc naturel que la réaction et même l'amorçage se ressentent de cette lenteur, tandis que l'attaque reprend si, par élévation de température ou par ionisation, on développe la tension ou la vitesse d'émission.

» II. *Polychlorhydrates d'alcaloïdes.* — D'après mes expériences, le chlorhydrate neutre de pipéridine et celui d'isobutylamine absorbent le gaz chlorhydrique sec en donnant des sels acides liquides à 20°. La tension de l'acide chlorhydrique dans ces composés est notablement inférieure à celle de l'acide sulfureux liquide; par exemple, la tension du bichlorhydrate de di-isobutylamine est de 1^{atm} à la température de 34°. De sorte que la formation de ces polychlorhydrates constitue un procédé de liquéfaction indirect, utilisable pour le transport des gaz difficilement liquéfiables, tels que l'acide chlorhydrique.

» J'ai cherché si l'absorption de l'acide gazeux en excès tenait à l'énergie chimique de la base ou bien à sa constitution chimique. L'ammoniaque, par ses constantes thermiques, est une base intermédiaire entre la pipéridine et la di-isobutylamine. Si l'absorption de l'acide en excès dépend de l'énergie basique, l'ammoniaque doit alors fournir des polychlorhydrates; sinon cette propriété n'est pas indépendante de la présence des radicaux hydrocarbonés qui entrent dans la constitution de la pipéridine et dans celle de la butylamine. Or, en comprimant un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de gaz chlorhydrique sous une pression de 3154^{mm} de mercure, je n'ai pas constaté d'absorption, même en refroidissant à —21°. Il semble donc que le radical hydrocarboné, fixé à l'amidogène dans les alcaloïdes, attire l'acide chlorhydrique comme le font les hydrocarbures non saturés. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'érythrite racémique.* Note de MM. **L. Maquenne** et **Gab. Bertrand**, présentée par M. Duclaux.

« Dans un remarquable Travail qui date aujourd'hui de huit ans ([1]), M. Griner réussit à transformer les dibromures stéréoisomères du crotonylène en deux tétrites inactives qui répondent à la même formule brute $C^4H^{10}O^4$. L'une d'elles se trouvant identique à l'érythrite ordinaire, l'autre ne pouvait être que son isomère racémique prévu par la théorie; c'est, en effet, sous ce nom que M. Griner l'a décrite, sans parvenir d'ailleurs à la dédoubler en ses composants, qui restaient, par suite, encore inconnus.

» En possession des deux érythrites inverses, dont nous avons fait con-

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 723, et t. CXVII, p. 553.

naître récemment les propriétés [1], il nous a été facile de reproduire le corps inactif de M. Griner et de compléter sur différents points les indications fournies par cet auteur.

» L'érythrite racémique prend naissance lorsqu'on mélange à poids égaux les deux érythrites actives; on obtient ainsi une solution qui n'agit plus sur la lumière polarisée et cristallise lentement dans le dessiccateur à acide sulfurique.

» Les cristaux enchevêtrés et, par suite, assez indistincts, n'ont pu être déterminés, mais il est vraisemblable qu'ils appartiennent au même système que ceux de l'érythrite active, car on peut faire cesser la surfusion du produit racémique par ensemencement avec l'un ou l'autre de ses composants actifs, alors que l'érythrite ordinaire n'agit pas.

» Cette circonstance porte à croire qu'il n'y a pas ici de véritable racémisation, au moins à la température ordinaire; l'érythrite dite *racémique* ne serait alors qu'un simple mélange, inactif par compensation.

» Plus soluble encore que ses composants, aussi bien dans l'alcool que dans l'eau, l'érythrite racémique est déliquescente et ne tarde pas à se liquéfier au contact de l'air; cette propriété contraste avec la stabilité des érythrites actives, qui sont inaltérables dans les mêmes conditions.

» L'érythrite racémique fond à $+72^\circ$, ainsi que M. Griner l'a autrefois indiqué; comme ses isomères, elle est volatile et possède une saveur franchement sucrée.

» *Tétracétine :* $C^4H^6(C^2H^3O^2)^4$. — Ce corps a déjà été préparé par M. Griner en acétylant l'érythrite racémique par la méthode de M. Franchimont; on l'obtient plus aisément en mélangeant les deux acétines actives en proportion équimoléculaire : le produit sirupeux se solidifie de lui-même après quelques instants; il ne reste plus alors qu'à le faire recristalliser dans l'alcool.

» La tétracétine de la *r*-érythrite se présente sous la forme de petits cristaux brillants, ce qui la distingue de ses isomères actifs incristallisables; elle est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool.

» Son point de fusion, un peu indécis, nous a paru voisin de $+50^\circ$-51°, un peu plus bas, par conséquent, que celui qui a été donné pour l'acétine de synthèse ($+53^\circ$); cependant nous avons pu, grâce à l'obligeance de M. Griner, comparer directement les deux corps et constater qu'ils se ramollissent et fondent ensemble sur le bloc, à la même température. Ils sont donc, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, rigoureusement identiques.

» Le dosage du carbone acétique, par saponification alcaline, a donné 32,81 pour 100, le nombre théorique étant 33,10.

» *Acétal dibenzoïque :* $C^4H^6O^4(C^7H^6)^2$. — On le prépare, comme ses isomères, en traitant par l'aldéhyde benzoïque une solution alcoolique d'érythrite racémique saturée de gaz chlorhydrique à froid.

» Ce corps ressemble aux acétals actifs, mais fond à une température un peu plus basse, à $+220^\circ$. Il est caractéristique.

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1419; 1901.

» L'érythrite racémique de synthèse, préparée par M. Griner, donne le même produit, avec le même point de fusion.

» *Acétal divalérique :* $C^4H^6O^4(C^5H^{10})^2$. — Ce composé prend naissance dans les mêmes conditions que les acétals valériques de l'érythrite active; la précipitation est seulement plus lente et le rendement moins avantageux. Il cristallise sous la forme de lamelles blanches, plus petites que celles des acétals actifs, et fond, avec quelque indécision, vers + 72°-73°.

» L'acétal divalérique de l'érythrite inactive, qui n'a pas encore été décrit, est liquide à la température ordinaire. Il se dissocie à l'air en abandonnant des cristaux d'érythrite.

» *En résumé,* ces recherches confirment l'exactitude des résultats annoncés en 1893 par M. Griner et achèvent de faire connaître les propriétés spécifiques de l'érythrite inactive par compensation.

» Nous terminerons en donnant, sous forme de Tableau, les points de fusion des quatre érythrites stéréoisomères, ainsi que ceux de leurs dérivés caractéristiques :

	Tétrites libres.	Tétra-acétine.	Acétals valériques.	Acétals benzoïques.
Érythrite inactive......	+120°	+85°	liquide	+202°
Érythrite racémique....	+ 72	+50-51	+ 72- 73	+220
Érythrites actives......	+ 88	liquides	+105-106	+231

» La famille des tétrites se trouve ainsi, comme celles des pentites, définie dans tous ses termes théoriquement possibles. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des chlorures d'acides sur les aldéhydes, en présence du chlorure de zinc.* Note de M. **Marcel Descudé.**

« On sait, depuis Maxwell Simpson (¹), que le chlorure d'acétyle chauffé en tube scellé avec l'aldéhyde éthylique s'y combine, molécule à molécule, pour donner le composé

$$CH^3 - COO - CH^2Cl - CH^3.$$

» Franchimont (²) a étudié l'action du chlorure d'acétyle sur la paraldéhyde et a obtenu le corps précédent.

(¹) *Comptes rendus,* t. XLVII, p. 874.

(²) *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas,* t. I.

» Cette combinaison s'effectue avec une énergie et une rapidité surprenantes, si l'on opère en présence *d'une trace* de chlorure de zinc anhydre. Si l'on met, en effet, un tout petit fragment de chlorure de zinc dans un mélange, molécule à molécule, de paraldéhyde et de chlorure d'acétyle, il se produit, en quelques secondes, un vif dégagement de chaleur au point où se trouve le chlorure de zinc, et, presque aussitôt, une ébullition tumultueuse se produit. On la laisse se calmer et, vers la fin, il se dépose un corps solide blanc, ayant l'aspect du lait caillé. Si l'on filtre et qu'on distille, on recueille presque tout de 100° à 125°. Après plusieurs rectifications, la plus grande partie de ce liquide passe à 119°-120°, sous la pression de 740^{mm}.

» Le produit ainsi obtenu a la composition et les propriétes de la combinaison citée plus haut.

» L'action des chlorures d'acides sur l'aldéhyde formique n'ayant pas été étudiée, à ma connaissance, j'ai entrepris cette étude en opérant toujours en présence du chlorure de zinc, bien que les réactions que je vais décrire se produisent, mais péniblement, sans l'intervention de cet agent.

» Je ne mentionnerai aujourd'hui que deux de ces réactions.

» 1° *Action du chlorure d'acétyle sur le trioxyméthylène.* — Si, à un mélange de chlorure d'acétyle (80^{gr}) et de trioxyméthylène (40^{gr}), on ajoute quelques grammes de chlorure de zinc anhydre pulvérisé et qu'on agite, la masse ne tarde pas à s'échauffer, et une vive réaction se produit. Lorsqu'elle est calmée, le trioxyméthylène a disparu et il reste le chlorure de zinc inaltéré. Le produit, après filtration, étant rectifié, on obtient environ 80 grammes d'un produit passant à 110°-112°, en se décomposant légèrement.

» C'est un liquide incolore, d'odeur agréable puis piquante, fumant à l'air. Il est plus lourd que l'eau qui le décompose lentement en acide acétique, acide chlorhydrique et aldéhyde formique.

» Il possède donc toutes les propriétés de l'acétochlorhydrine de méthylène

$$(CH^3 - COO - \dot{C}H^2Cl),$$

obtenue par Henry [1], en faisant réagir le chlore sur l'acétate de méthyle, et ayant la composition du corps qui résulterait de l'union, molécule à molécule, de l'aldéhyde formique avec le chlorure d'acétyle :

$$CH^2O + CH^3 - COCl.$$

» Il jouit encore de la propriété signalée par M. Grimaux [2], à propos de l'acé-

---

[1] *Deut. chem. Ges. Ber. vi,* p. 739.
[2] *Comptes rendus,* t. XCIII, p. 217.

tochlorhydrine de méthylène, de se combiner avec divers alcaloïdes pour donner des bases qui se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration pourpre.

» Néanmoins, sa composition diffère sensiblement de celle de ce produit, et l'on doit lui attribuer la formule

$$CH^3 - COO - CH^2Cl + \frac{1}{2}HCl.$$

» 2° *Action du chlorure de benzoyle sur le trioxyméthylène.* — En opérant comme précédemment, mais chauffant un peu pour amorcer la réaction, on ne tarde pas à voir le liquide entrer en ébullition, et, si l'on a adapté un réfrigérant ascendant au ballon dans lequel on opère, il distille une petite quantité d'un liquide plus lourd que l'eau; c'est un produit chloré distillant au-dessous de 100°. N'en ayant pas suffisamment pour le purifier, je n'ai pas encore pu le soumettre à l'analyse. Quant au produit liquide resté dans le ballon, si on le filtre pour le séparer du chlorure de zinc, et qu'on cherche à le distiller, il passe du trioxyméthylène qui se condense dans le réfrigérant et empêche toute distillation. Le produit, abandonné à lui-même, ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline qui, essorée et reprise par l'alcool bouillant, se dépose sous la forme de beaux cristaux incolores que l'on peut avoir d'une limpidité parfaite et en gros prismes orthorhombiques, en laissant évaporer lentement une solution faite dans l'éther à chaud.

» Ces cristaux sont complètement insolubles dans l'eau. Ils se dissolvent dans les dissolvants organiques, mais pas en très fortes proportions.

» A l'analyse, il se présente comme un isomère de l'acide benzoïque.

Poids moléculaire déterminé par la cryoscopie.....	1re expérience : 242 2e » : 250	244.

» La formule que l'on doit attribuer à ce corps est la suivante :

$$(C^7H^6O^2)^2.$$

» Dans une Communication ultérieure, je reviendrai sur cette réaction pour en indiquer le mécanisme et l'étendre à d'autres produits homologues. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitration des éthers acétylacétiques et de leurs dérivés acidylés.* Note de MM. L. **Bouveault** et A. **Bongert**, présentée par M. A. Haller.

« Dans une précédente Note (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 701), nous avons décrit la préparation des deux butyrylacétylacétates de méthyle, ainsi que leurs dédoublements sous l'influence de l'eau et des alcalis.

» Nous avons eu l'idée de les soumettre l'un et l'autre à l'action de l'acide nitrique fumant.

» On opère la nitration sans précautions spéciales, en ayant soin seulement que la température ne dépasse pas 40°. Le mélange, versé dans l'eau froide, n'abandonnant qu'une très faible quantité d'huile, est épuisé à l'éther. Ce dissolvant abandonne un résidu très acide qu'on additionne d'eau; il se sépare une huile dense qu'on sépare et qu'on soumet à la distillation dans le vide. Les premières portions contiennent un mélange d'acides acétique et butyrique; la portion principale bout très nettement dès la seconde distillation à 151° sous 10mm.

» On obtient ainsi un liquide un peu épais, de couleur à peine ambrée, d'une odeur particulière; $d_4^0 = 1,429$. Sa composition répond à la formule $C^3H^3AzO^3$, que la détermination de son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène a conduit à doubler.

» Le nouveau composé est un éther méthylique; l'ammoniaque aqueuse le transforme à froid en une amide peu soluble dans l'eau, insoluble dans les dissolvants organiques neutres, même bouillants, cristallisant dans l'eau par refroidissement en cristaux très nets, fusibles à 253° avec décomposition et bouillonnement.

» Cette amide a pour formule $(CHAzO)^n$; sa faible solubilité ne se prête pas à l'emploi de la méthode cryoscopique; mais sa formule, qui est $C^4H^4Az^4O^4$, ne laisse pas de doute, car la seule équation qui puisse représenter sa formation est la suivante :

$$C^6H^6Az^2O^6 + 2AzH^3 = 2CH^4O + C^4H^4Az^4O^4.$$

» L'*o*-butyrylacétylacétate de méthyle fournit le même éther et la même amide.

» Un échantillon de *c*-diacétylacétate d'éthyle soumis aussi à l'action nitrante se comporte comme les corps précédents, avec cette différence que le produit obtenu est un *éther éthylique* qui bout à 161° sous 10mm et a pour composition $C^8H^{10}Az^2O^6$ et pour densité $d_0^4 = 1,296$. Cet éther fournit avec l'ammoniaque la même amide fusible à 253°.

» Nous apprenons par ces expériences que les deux séries de dérivés acidylés isomères se comportent de même à la nitration, que leurs groupements acidylés sont indifférents dans la réaction et se retrouvent à l'état d'acides quand elle est terminée. Ceci nous laissait prévoir que la nitration pure et simple des éthers acétylacétiques fournirait les mêmes produits que celle de leurs dérivés acidylés. C'est, en effet, ce que nous avons constaté : l'acétylacétate de méthyle nous a fourni l'éther $C^6H^6Az^2O^6$, l'acétylacétate d'éthyle, l'éther $C^8H^{10}Az^2O^6$, l'un et l'autre avec un bon rendement, l'un et l'autre transformables en l'amide fusible à 253°.

» La nitration de l'acétylacétate d'éthyle a été réalisée dès 1883 par M. Pröpper (*Lieb. Ann.*, t. CCXXII, p. 46) : nous ne doutons pas qu'il ait eu entre les mains l'éther $C^8H^{10}Az^2O^6$, mais il ne sut pas le purifier et en méconnut la formule et les propriétés.

» La formation des deux nouveaux éthers se formule par les deux équations :

$$2(CH^3 - CO - CH^2 - COOCH^3) + 2\,AzO^3H$$
$$= 2\,C^2H^4O^2 + 2\,H^2O + C^6H^6Az^2O^6,$$
$$2(CH^3 - CO - CH^3 - COOC^2H^5) + 2\,AzO^3H$$
$$= 2\,C^2H^4O^2 + 2\,H^2O + C^8H^{10}Az^2O^6.$$

» Elle s'explique en admettant la formation transitoire d'un dérivé nitré.

$$\begin{array}{c} CH^3 - CO - \underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{CH}} - COOCH^3 \end{array}$$

se dédoublant aussitôt par hydrolyse en acide acétique et éther nitroacétique. Ce dernier, instable en présence d'acide nitrique, se déshydraterait et se polymériserait à la fois, suivant l'équation

$$2\,\underset{\displaystyle AzO^2}{\underset{|}{CH^2}} - COOCH^3 = 2\,H^2O + C^6H^6Az^2O^6$$

» Une dernière expérience est venue donner beaucoup de vraisemblance à cette explication :

» On obtient le nitroacétate d'éthyle pur, comme l'un de nous l'a montré avec M. Wahl (*Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 748), en décomposant son sel ammoniacal par l'acide chlorhydrique étendu ; l'huile qui se sépare est ensuite distillée dans le vide. Nous avons ainsi obtenu, outre le nitroacétate d'éthyle, qui bout à 95° sous 10^{mm}, des portions supérieures qui avaient d'abord été mises de côté ; elles ont été examinées récemment : une portion très importante passe aux environs de 160° sous 10^{mm}, possède une composition très voisine de $C^8H^{10}Az^2O^6$; elle est formée presque exclusivement de l'éther précédemment décrit, car, agitée avec de l'ammoniaque, elle fournit abondamment l'amide cristallisée et fusible à 253°.

» Ce produit a donc pris naissance par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le nitroacétate d'éthyle ; il n'est pas étonnant que l'acide nitrique ait provoqué cette transformation d'une manière intégrale.

» M. Cramer (*D. ch. G.*, t. XXV, p. 716) a obtenu aussi un corps $C^8H^{10}Az^2O^6$ dans l'oxydation nitrique de l'oximidoacétate d'éthyle : mais, comme il ne donne de ce corps aucune constante physique et qu'il n'en décrit aucun dérivé, nous n'avons pu les comparer. D'un autre côté, M. Scholl, dans son tout récent Travail (*D. ch. G.*, t. XXXIV, p. 870), a décrit aussi un liquide $C^8H^{10}Az^2O^6$, dont le point d'ébullition est voisin de celui que nous avons observé ; mais les dérivés cristallisés qu'il fournit

sont tout à fait différents de ceux que nous avons entre les mains. Une prochaine Note donnera les résultats définitifs de la comparaison de ces divers corps. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la valeur acidimétrique de l'acide parasulfanilique.* Note de M. G. **Massol.**

« Cet acide m'a paru intéressant à étudier à cause du rapprochement de la fonction amine aromatique d'un groupement acide minéral.

» L'acide que j'ai employé est blanc, bien cristallisé, se volatilise sans fondre. L'essai acidimétrique à la phénolphtaléine a donné 100,5 pour 100, calculé pour $C^6H^4.AzH^2.SO^3H$; le produit est donc anhydre.

» A. *Chaleur de dissolution.* — J'ai pu dissoudre facilement dans le calorimètre, à la température de 20° C., 1 molécule d'acide (173^{gr}) dans 17^{lit} d'eau; il s'est produit une absorption de chaleur : $-3^{cal},84$.

» B. *Chaleur de neutralisation.* — La chaleur de dissolution de 1 molécule d'acide solide dans la soude (1 molécule dans 4^{lit}) a produit un dégagement de chaleur : $+5^{cal},23$. En ajoutant à ce nombre la chaleur absorbée par la dissolution de l'acide dans l'eau ($-3^{cal},84$), on obtient $+9^{cal},07$, nombre qui représente la chaleur de neutralisation de l'acide par la base, tous les corps étant dissous.

» C. *Sulfanilate monosodique.* — La dissolution aqueuse donne par évaporation de beaux cristaux, appartenant au système clinorhombique et renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Ce sel hydraté se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur : $-7^{cal},84$ pour 1 molécule pesant 231^{gr} dissoute dans 4^{lit} d'eau à $+12°$ C.

» Pulvérisé et longuement desséché à 100°, il devient anhydre et se dissout dans l'eau avec une légère absorption de chaleur $-1^{cal},64$ ($1^{mol} = 195^{gr}$ dans 4^{lit} d'eau à 13°).

» La chaleur d'hydratation du sel est

$$C^6H^4, AzH^2, SO^3Na \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = C^6H^4, AzH^2, SO^3Na, H^2O \text{ sol.} + 3^{cal},34.$$

» D. *Chaleur de formation du sel solide.* — Les données ci-dessus permettent de calculer la chaleur de formation du sel solide à partir de l'acide et de la base solides.

$$C^6H^4AzH^2, SO^3H \text{ sol.} + NaOH \text{ sol.} = C^6H^4, AzH^2, SO^3Na \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} + 18^{cal},08.$$

» E. *Valeur acidimétrique comparée de l'acide parasulfanilique.* — La comparaison des chaleurs de neutralisation par la soude des acides sulfureux, phénylsulfureux et sulfanilique (phénylamidosulfureux) permet de montrer l'influence successive des groupements C^6H^5 et AzH^2, qui affaiblissent l'acidité de l'acide sulfureux :

	cal	
Acide sulfureux récemment dissous.....	+16,6	(B)
Acide phénylsulfureux	+13,6	(B)
Acide phénylaminosulfureux	+ 9,07	(M)

» L'influence du noyau aromatique se traduit par un abaissement de 3^{cal} et celle de AzH^2 en position *para* par une nouvelle diminution de $4^{cal},53$, ce qui est considérable, étant donné son éloignement de l'hydrogène acide.

» Cette diminution est supérieure à celle que l'on observe par la comparaison des chaleurs de neutralisation des acides benzoïques et para-amidobenzoïques :

$C^6H^5.CO^2H$ diss. + NaOH diss......... $+13^{cal},5$ (B)
$C^6H^5.AzH^2CO^2H$ diss. + NaOH diss.... $+12^{cal},13$ (A. et W.)

Dans ce cas AzH^2, également en position *para*, ne diminue l'acidité que de $1^{cal},37$.

» Il en résulte qu'à l'état dissous l'acidité de l'acide para-amidobenzoïque est supérieure à celle de l'acide parasulfanilique :

$C^6H^4.AzH^2.CO^2H$ diss. + Na OH diss.. $+12^{cal},12$ (A. et W.)
$C^6H^4.AzH^2SO^3H$ diss. + Na OH diss... $+9^{cal},07$ (M.),

bien que l'acide sulfureux récemment dissous ait une chaleur de neutralisation de beaucoup supérieure à celle de l'acide carbonique en dissolution :

SO^2 récemment diss. + Na OH diss.. $+16^{cal},6$.
CO^2 diss. + Na OH diss............ $+11^{cal},1$.

Mais il n'en est plus de même si l'on ramène tous les corps à l'état solide; c'est alors l'acide parasulfanilique qui dégage plus de chaleur que l'acide para-amidobenzoïque :

$C^6H^4AzH^2SO^3H$ sol. + Na OH sol.
$= C^6H^6AzH^2SO^3Na$ sol. + H^2O sol. $+18^{cal},08$ (M.).
$C^6H^4AzH^2CO^2H$ sol. + NaOH sol.
$= C^6H^4AzH^2CO^2Na$ sol. + H^2O sol. $+16^{cal},18$ (A. et W.).

ce qui montre l'influence des réactions secondaires qui se produisent à l'état dissous. »

CHIMIE CRISTALLOGRAPHIQUE. — *Sur le racémisme.* Note de MM. **J. Minguin** et **E. Grégoire de Bollemont**, présentée par M. A. Haller.

« Les idées émises jusqu'à présent sur le racémisme et, en particulier, celui des molécules complexes, sont confuses, souvent discutées, et les très nombreux Travaux publiés sur cette question n'ont pas encore permis de définir nettement la nature d'un racémique. La solution de ce problème réside certainement dans l'étude d'un très grand nombre de nouveaux dérivés; aussi, pour ajouter quelques données à celles déjà acquises, nous avons préparé un certain nombre de composés du camphre, actifs et racémiques, d'après le processus indiqué tantôt par M. Haller, tantôt par

MM. Haller et Minguin [1]. Le Tableau ci-dessous résume les propriétés de ces dérivés racémiques et des actifs qui ont servi à les former.

Noms des composés.	Formule.	Point de fusion.			Densité.		Cryoscopie.		Poids moléculaire.
		Actif.	Racémique.	Actif et racémique.	Actif.	Racémique.	Actif.	Racémique.	
		°	°	°					
Benzylidènecamphre.	$C^8H^{14}\langle \begin{matrix} C = CH.C^6H^5 \\ CO \end{matrix}$	98	78	77	droit 1,132 gauche 1,138	1,139 1,135	droit { 226 222	222 223	240
Benzylidènecamphre bromé.	Constitution inconnue $C^{17}H^{19}BrO$	82	56	57	droit { 1,428 1,421	1,425 1,419	droit { 300 307	313 305	319
Réduction du benzylidènecamphre bromé.	Constitution inconnue $C^{17}H^{20}O$	68	43	"	droit { 1,154 1,159	1,153	droit { 223 227	222	240
Succinate neutre de bornéol.	$\begin{matrix} CH^2.CO^2C^{10}H^{17} \\ \vert \\ CH^2.CO^2C^{10}H^{17} \end{matrix}$	83	82	81	gauche { 1,121 1,121	1,106 1,108	gauche { 368 357	371 356	390
Campholate de chloral.	$C.Cl^3.CH\langle \begin{matrix} OC^{10}H^{17} \\ OH \end{matrix}$	48	48	45	gauche 1,276	1,254	"	"	"
Campholate de bromal.	$C.Br^3.CH\langle \begin{matrix} OC^{10}H^{17} \\ OH \end{matrix}$	109	82	10	gauche { 1,870 1,872 droit 1,868	1,727	"	"	"
Anisalcamphre.	$C^8H^{14}\langle \begin{matrix} C = CH.C^6H^4.OCH^3 \\ CO \end{matrix}$	128	99	100	gauche 1,160	1,143	gauche 255	252	270
Benzylcamphre bromé.	$C^8H^{14}\langle \begin{matrix} C.Br.CH^2C^6H^5 \\ CO \end{matrix}$	94	112	89	droit { 1,374 1,372	1,432 1,433	droit 298	296	321

» Certains de ces composés sont d'une netteté parfaite et les cristaux obtenus atteignent facilement 1^{cm} à 2^{cm} de côté; leur étude cristallographique a montré qu'en général la forme cristalline du racémique est bien différente de celle des composés actifs [2]. Il y a exception cependant pour les benzylidènecamphre bromé et anisalcamphre racémiques, dont la forme cristalline est identique à celle de leurs composants actifs.

» *Benzylidènecamphre bromé actif.* — Obtenu en faisant réagir une molécule de brome sur une molécule de benzylidènecamphre [3]. Grands prismes orthorhombiques de 118°,30′, pour $b = 1000$, $h = 686,7$; les faces observées sont b_1, e_2, m, g_1, g_3, quelquefois a_2.

» *Benzylidènecamphre bromé racémique.* — Obtenu par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther, de poids égaux des dérivés droit et gauche. Grands prismes orthorhombiques de 118°; les faces observées sont : e_2, m, g_1, g_3; la face b_1 n'a jamais

---

(1) Voir différentes Notes parues aux *Comptes rendus* et au *Bulletin de la Société chimique* (1888...1900).

(2) *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1546.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XV, p. 988.

été observée, mais e_2 existe toujours. L'extrémité du cristal, seule, se trouve donc légèrement modifiée par l'absence de certaines faces.

» *Anisalcamphre actif.* — Grands prismes orthorhombiques de 114°,45'; pour $b = 1000$, $h = 297,4$; les faces observées sont : m, g_1, g_3, a_1, e_1, $e_{\frac{1}{2}}$, $b_{\frac{1}{2}}$.

» *Anisalcamphre racémique.* — Obtenu par cristallisation dans l'éther de quantités égales des dérivés droit et gauche. Grands prismes de 114°, 15'; les faces observées sont m, g_1, g_3. Les dômes sont peu nets; on a pu constater cependant les faces a_1 et e_1; ici encore l'extrémité du cristal est légèrement modifiée par l'absence de quelques faces.

» *Points de fusion.* — Pour six dérivés étudiés, les racémiques, dont le point de fusion est inférieur à celui des actifs correspondants, jouissent de la propriété de se dissoudre plus facilement que ces derniers dans l'alcool, l'éther, la benzine et le toluène; l'inverse a lieu pour le benzylcamphre bromé racémique, dont le point de fusion est supérieur à celui de ses composants.

» Considérons ensuite les points de fusion des mélanges à parties sensiblement égales de dérivés racémique et actif. Un tel mélange, s'il est constitué par un composé actif et par un racémique *affectant une forme cristalline différente* de celle de l'actif, a un *point de fusion commençant* inférieur au point de fusion de celui des deux corps qui fond le plus bas. D'autre part, un mélange de composés actif et racémique *affectant tous deux la même forme cristalline* a un *point de fusion commençant* un peu plus élevé que le point de fusion de celui des deux corps qui fond le plus bas.

» On peut donc, eu égard à cette différence dans la fusion, diviser ces racémiques en deux catégories bien distinctes suivant que leur forme cristalline est différente ou identique à celle des actifs correspondants. Les premiers, d'après ce qui précède, semblent constituer une véritable individualité, tandis que les autres paraissent se comporter comme un mélange isomorphe. Jusqu'à un certain point nous pouvons rapprocher ces faits du racémisme vrai et du pseudoracémisme définis par Kipping et Pope [1]. Le benzylidènecamphre, le succinate de bornéol, les campholates de chloral et de bromal, le benzylcamphre monobromé seraient de véritables racémiques, tandis que le benzylidènecamphre bromé et l'anisalcamphre, qui, comme nous l'avons vu, sont à peu près identiques au point de vue cristallographique, constitueraient de simples mélanges isomorphes en quantités égales des dérivés droit et gauche.

---

[1] *Chem. Soc.*, t. LXXI-LXXII, p. 989-1000.

» D'ailleurs, l'un de nous a déjà mis en évidence, par la méthode des figures de corrosion, cet isomorphisme des corps actifs [1].

» *Densités.* — Les densités de ces dérivés ont été déterminées par la méthode du flacon et sont rapportées à l'eau à 0°.

» Le benzylcamphre bromé seul suit la loi de Liebisch [2]. *La densité du racémique est plus grande que celle de ses constituants.* Les densités des succinate neutre de bornéol, anisalcamphre, campholates de chloral et de bromal actifs sont plus grandes que celles des racémiques correspondants. Pour les autres dérivés étudiés, la densité est sensiblement la même pour le racémique que pour les dérivés actifs.

» *Cryoscopie.* — La méthode cryoscopique a montré pour tous ces dérivés, sans exception, que le poids moléculaire des combinaisons racémiques pris dans la benzine à une concentration de $\frac{1}{10}$ de molécule dans 1000^{cc}, et même en solution aussi concentrée que possible, est identique à celui des constituants actifs. On peut en conclure que, dans ces conditions de concentration, la molécule est simple.

» Nous nous proposons d'étudier dans le même sens d'autres racémiques de la série du camphre. »

MINÉRALOGIE. — *Synthèse de la boronatrocalcite* (*ulexite*). Note de M. A. de Schulten, présentée par M. Fouqué.

« Pour préparer ce minéral artificiellement, on ajoute une solution de chlorure de calcium à une solution de borax saturée à froid et employée en grand excès, et on laisse reposer la liqueur dans un ballon bouché pendant 15 à 30 jours. Au bout de ce temps le précipité amorphe, qui s'est formé par le mélange des deux solutions, s'est transformé entièrement en petits cristaux. On lave les cristaux rapidement avec une petite quantité d'eau froide, on les presse entre des papiers à filtrer et on les dessèche à l'air.

» La composition des cristaux correspond à la formule $Na^2O, 2CaO, 5B^2O^3, 16H^2O$, qui est celle qu'on attribue généralement à la boronatrocalcite, ainsi que le montrent les nombres suivants donnés par l'analyse :

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 510.
(2) *Annalen*, t. CCLXXXVI, p. 140; 1895.

	Trouvé.	Calculé.
Na^2O......	7,62	7,65
Ca O......	14,06	13,79
B^2O^3......	42,68	43,10
H^2O......	35,38	35,46
	99,74	100,00

» L'acide borique a été déterminé par la méthode iodométrique due à M. L.-C. Jones. Deux déterminations de ce corps ont donné des résultats concordants.

» Chauffés légèrement, les cristaux perdent leur eau; au rouge, ils entrent en fusion. Laissés au contact de l'eau froide, les cristaux se dissolvent peu à peu entièrement.

» La boronatrocalcite artificielle, comme le minéral naturel, se présente en aiguilles tellement fines qu'il est impossible d'étudier leurs propriétés optiques et cristallographiques. L'épaisseur des cristaux atteint rarement $0^{mm},005$. Même en opérant avec de grandes quantités de matière et en laissant séjourner les aiguilles fort longtemps au contact de la solution de borax, je ne suis pas parvenu à obtenir des cristaux plus épais.

» La densité de la boronatrocalcite artificielle est de 1,955 à 15°; celle du minéral naturel, qui est toujours impur, a été trouvée égale à 1,65 par M. How (1). »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les débuts de la germination et sur l'évolution du soufre et du phosphore pendant cette période*. Note de M. G. André.

« I. Lorsqu'on examine la façon dont une graine évolue normalement dans le sol, on constate le fait général suivant bien connu : la graine diminue de poids sec pendant quelques jours d'une manière constante, sa perte pouvant atteindre 25 et même 33 pour 100 du poids de la graine initiale supposée sèche. En réalité, si la matière organique diminue, la graine emprunte au sol des matières minérales (silice et chaux) dès le début de son gonflement, ainsi que je l'ai étudié antérieurement; l'absorption de l'acide phosphorique et de la potasse n'ayant lieu que plus tard. Aussi faut-il retrancher le poids des cendres du poids total de la matière

(1) Dana, *System of Mineralogy*.

sèche pour connaître exactement les variations de la matière organique seule. On obtient ainsi les résultats consignés dans le Tableau qui suit, emprunté à une des nombreuses séries d'expériences que j'ai exécutées sur le *Haricot d'Espagne*.

	Graines. — 29 mai 1900.	I. — 5 jours. 3 juin.	II. — 7 jours. 5 juin.	III. — 9 jours. 7 juin.	IV. — 11 jours. 9 juin.	V. — 13 jours. 11 juin.	VI. — 15 jours. 13 juin.	VII. — 17 jours. 15 juin.	VIII. — 20 jours. 18 juin.
Poids de 100 graines ou plantules sèches.	gr 105,50	gr 102,74	gr 96,61	gr 92,68	gr 88,31	gr 80,74	gr 86,99	gr 98,33	gr 128,27
Cendres totales......	4,66	4,78	5,28	6,08	8,90	7,53	12,13	12,97	18,88
Matière organique....	100,84	97,96	91,33	86,60	79,41	73,21	74,86	85,36	109,39
Perte pour 100 du poids sec..........	»	2,62	8,43	12,16	16,30	23,47	17,55	6,80	+ 21,39

» Il résulte de l'examen de ce Tableau que la fin apparente de la germination est le moment où le poids sec de la matière organique est minimum, soit, ici, à la cinquième prise d'échantillon, dans laquelle il s'élève à 73gr,21 pour 100 plantules sèches. Lorsque la graine a atteint le minimum de poids, ses cendres pèsent 1,6 fois plus que celles de la graine; cette proportion est très sensiblement la même dans toutes les séries que j'ai étudiées. Puis, à partir de cet instant, le poids de la matière organique se relève rapidement. Pendant les treize premiers jours, la plantule avait perdu 23,47 pour 100 de son poids; dans les sept jours qui suivent, non seulement elle a retrouvé le poids initial de sa graine, mais elle l'a dépassé de 21,39 pour 100. L'absorption saline augmente aussi beaucoup et la nature de cette absorption change bientôt : ce sont les phosphates et les sels de potasse, facteurs essentiels de la production des albuminoïdes et de la migration des hydrates de carbone, qui montent dans la plante concurremment avec la silice et la chaux.

» Si la perte respiratoire est très forte au début de la germination, à quel moment cependant cette perte commence-t-elle à être atténuée par l'exercice de la fonction chlorophyllienne naissante? En effet, au moment de la perte maxima, à laquelle nous avons fait allusion, la plantule dresse déjà dans l'air une tige de 0m,10 de hauteur, garnie généralement de quatre feuilles bien vertes, et il est évident que la fonction d'assimilation s'exerce depuis quelques jours. On ne peut rien dire de précis à cet égard, puisque, d'autre part, les cotylédons, non encore complètement vidés, contribuent, pendant un temps variable, à la nutrition du végétal.

» II. L'étude des variations du soufre et du phosphore se relie naturellement à celle des transformations germinatives. Les variations du soufre total et celles du soufre existant à l'état de sulfates, c'est-à-dire du soufre oxydé, sont intéressantes à suivre.

» E. Schulze (1) a donné à cet égard des indications précises en examinant la façon dont s'oxyde progressivement le soufre des albuminoïdes, au fur et à mesure de la destruction de ceux-ci, chez une graine (Lupin) se développant dans l'eau seule et à l'abri de la lumière. J'ai observé que, dans la germination normale de la graine dans le sol, le soufre total — comprenant à la fois le soufre des albuminoïdes, celui des composés organiques sulfurés et le soufre déjà oxydé à l'état de sulfates — augmente régulièrement depuis le commencement de la germination et, au moment où la plantule a retrouvé le poids de sa graine, ce soufre est environ deux fois et demie plus fort qu'au début. Or, une certaine quantité d'albuminoïdes s'est transformée en composés amidés et, par conséquent, le soufre devenu disponible s'oxyde dès qu'il sort de leur molécule. Mais, dans une germination normale, cette décomposition des albuminoïdes est suivie de très près par la reconstitution de ceux-ci, en sorte que le soufre oxydé est vraisemblablement réemployé de nouveau à cette synthèse. Le soufre total, dont l'augmentation est progressive, pourrait servir soit à la formation de composés sulfurés neutres autres que les albuminoïdes, soit à la régénération des albuminoïdes nouveaux, en supposant que le soufre primitivement oxydé ne fût pas employé à ce but. Quant au soufre des sulfates, son accroissement depuis le début de la germination est dû en grande partie au dépôt dans la plante, et par simple évaporation, du sulfate de chaux venant du sol. Ce soufre sera utilisé ultérieurement.

» III. Si l'on compare le phosphore total que l'on obtient en brûlant la matière dans l'oxygène en présence de carbonate de soude chauffé au rouge au phosphore des phosphates préexistants obtenus par simple macération dans l'eau acidulée, on trouve que ce dernier augmente avec les progrès de la germination, alors que le phosphore total reste stationnaire, et n'augmente que lorsque l'azote lui-même s'accroît.

» Or, si l'on dose les lécithines par le procédé de Schulze et Steiger (*Zeitschr. physiol. Chemie,* t. XIII, p. 365), on observe que celles-ci diminuent progressivement; il est vraisemblable que leur destruction met en liberté une certaine dose de phosphore qui s'oxyde et que ce soit là la cause, non unique certainement, de l'accroissement du phosphore oxydé. En effet, la quantité de phosphore ainsi oxydé serait beaucoup trop faible pour expliquer l'augmentation des phosphates. On peut expliquer celle-ci par les considérations suivantes. On sait que, dans les graines, les tubercules, les bulbes, il y a union intime des phosphates avec la matière albuminoïde. Pendant la germination, la décomposition des albuminoïdes doit mettre en liberté une certaine quantité de ces phosphates : telle serait la raison de l'augmentation progressive de ceux-ci, et il y aurait donc parallélisme, dû à la même cause, celle de la destruction des albuminoïdes, entre l'accroissement des sulfates et celui des phosphates pendant la germination. »

---

(1) *Ueber Schwefelsaüre-Bildung in Keimpflanzen* (*Landw. Vers. Stat.* t. XIX, p. 172; 1876).

ZOOLOGIE. — *Morphologie de l'appareil digestif des Dytiscides* (¹). Note de M. L. Bordas, présentée par M. Edmond Perrier.

« Le *tube digestif* des Dytiscides peut être divisé, comme celui de tous les insectes, en trois régions : l'intestin antérieur, l'intestin moyen et l'intestin postérieur ou terminal. Chacune de ces parties comprend toujours plusieurs subdivisions, différentes par leur forme et leurs fonctions.

» Chez les Dytiscides, le *gésier* et l'*ampoule rectale* sont des formations caractérisées par leur structure et leurs usages tout particuliers. Le premier, par la présence de dents ou aires sétigères internes, doit jouer un rôle dans la trituration ultime des aliments. Quant à l'ampoule rectale, elle a une triple fonction : c'est à la fois un appareil hydrostatique, un organe défensif quand l'animal est hors de l'eau, et un réceptacle excrémentitiel dans sa région médiane et son extrémité postérieure.

» Bien que les Dytiscides (*Dytiscus marginalis* L., *Cybister Rœselii* Fabr., *Agabus chalconotus* Panz., *Acilius sulcatus* L., etc.) soient essentiellement carnassiers, la longueur de leur tube digestif est cependant fort considérable et atteint jusqu'à quatre fois la longueur du corps de l'insecte.

» L'*intestin antérieur* comprend quatre parties : le pharynx, l'œsophage, le jabot et le gésier.

» Le jabot a la forme d'un sac, plus ou moins vaste suivant son état de vacuité ou de réplétion. Il sert à emmagasiner provisoirement les matières alimentaires et les déverse ensuite dans le gésier, où les gros éléments sont soumis à une mastication complémentaire avant de passer dans l'intestin moyen.

» Le gésier, ou *appareil masticateur supplémentaire*, est très court et ne mesure que 2^{mm} à 3^{mm} de longueur. Il affecte une forme conique, à large base tournée en avant, et est séparé du jabot par une légère dépression circulaire. C'est à la suite de cette dernière qu'il s'élargit et présente un bourrelet annulaire suivi d'une constriction qui se continue par une partie terminale, presque hémisphérique, soudée à l'intestin moyen. Chez l'*Acilius*, cet organe présente la forme de deux troncs de cône réunis par leur base.

» L'extrémité antérieure du gésier débute par une expansion corolliforme circulaire, qui fait hernie dans la cavité postérieure du jabot, et dont l'ensemble présente

---

(¹) L'historique de la question sera donné au moment de la publication de notre Mémoire : *Appareil digestif et tubes de Malpighi des Coléoptères* (*Anatomie, Histologie et Physiologie*).

une ressemblance frappante avec une corolle de liseron. Les bords de cette expansion sont parcourus par huit bandelettes rayonnantes chitineuses, portant de longues soies très serrées et de couleur jaune foncé. Au centre du bourrelet infundibuliforme existe un étroit orifice établissant une communication entre le jabot et le gésier. Cet orifice est irrégulier et présente un entre-croisement de soies cornées provenant surtout des bandelettes séparatrices et jouant le rôle de filtre ou de passoire.

» L'intérieur du gésier est surtout caractéristique et présente huit épaississements chitineux et sétigères que nous avons désignés, d'après leurs dimensions et leurs formes, sous les noms de *dents* et de *denticules*. Ce sont les prolongements antérieurs de ces bourrelets qui constituent l'expansion campanuliforme située au fond du jabot.

» Les formes des dents et des denticules, ainsi que la disposition des soies chitineuses, sont variables d'une espèce à l'autre; aussi n'allons-nous décrire sommairement que l'armature interne du gésier de l'*Acilius*, chez lequel dents et denticules atteignent leur maximum de complexité.

» Les dents, ou plages sétigères principales, présentent une forme triangulaire et se terminent par une pointe conique ou légèrement arrondie. Leurs bords latéraux sont échancrés et recouverts de soies longues et épaisses, dirigées en arrière, leur donnant ainsi l'apparence de baguettes pariétales cornées et de couleur sombre. La face dorsale est aplatie et porte, en arrière, des pointes chitineuses coniques, à sommet arrondi, à large base et imbriquées comme les tuiles d'un toit. Latéralement existent deux bandelettes formées par de longues soies noirâtres, recourbées en arrière et disposées en brosse. En avant de chaque dent se trouve une plage sétigère lancéolée, suivie d'un bourrelet longitudinal qui s'étend jusqu'à l'orifice de l'intestin moyen.

» Les denticules ont une forme rectangulaire et sont recouvertes dorsalement de soies longues et grêles, dirigées obliquement vers la région médiane. Elles sont, comme les dents, suivies par une courte plage sétigère lancéolée, continuée elle-même par un bourrelet qui se poursuit jusqu'à l'extrémité postérieure du gésier.

» L'*intestin moyen* est la partie la plus importante et la plus caractéristique du canal intestinal.

» Il comprend deux régions fort distinctes par leur diamètre, leur forme et leur structure histologique. La première partie, large, légèrement incurvée en arc, a une apparence sacciforme. Elle est recouverte de nombreuses papilles glandulaires, longues, cylindriques, digitiformes, donnant à l'organe l'apparence d'une brosse à bouteille. La seconde partie, plus étroite que la première, est hérissée de petits tubercules courts, coniques ou hémisphériques. Papilles et tubercules sont des évaginations glandulaires de la cavité intestinale.

» A l'extrémité postérieure de l'intestin moyen se trouve un bourrelet circulaire qui marque l'origine de l'*intestin terminal* et sur lequel viennent déboucher les quatre tubes de Malpighi.

» L'*intestin terminal* est long, très sinueux (sauf chez l'*Acilius*), étroite-

ment enlacé par les tubes urinaires, et va déboucher dans la poche ou ampoule rectale.

» Au point de vue de l'union de l'intestin postérieur et de l'ampoule rectale, on trouve, chez les Dytiscides, trois formes bien tranchées :

» 1° Chez les *Agabus*, l'embouchure a lieu vers l'extrémité antérieure de l'ampoule et la partie cæcale est rudimentaire; 2° chez les *Dytiscus* et les *Cybister*, la fusion se fait vers le milieu de l'ampoule, et 3° chez les *Acilius* elle a lieu, au contraire, vers l'extrémité terminale, laissant ainsi, en avant, un long appendice cæcal. L'ampoule et son cæcum présentent de nombreux plissements transversaux. Sa cavité interne a une structure différente de celle de l'intestin terminal. Elle est tapissée d'une intima chitineuse portant de fines soies cornées. Les fonctions physiologiques de cet organe sont triples, ainsi que nous l'avons dit au début.

» L'étude histologique de l'appareil digestif des Dytiscides et des Lucanides et les phénomènes de génération de l'épithélium de l'intestin moyen feront l'objet d'une prochaine Note. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la sensibilité des végétaux supérieurs à l'action utile des sels de potassium.* Note de M. **Henri Coupin**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Dans des recherches précédentes, MM. Dehérain et Demoussy [1] d'une part, moi-même [2] d'autre part, nous avons démontré que les germinations des végétaux supérieurs sont des réactifs remarquables pour apprécier des doses infinitésimales de matières toxiques. Il était intéressant de savoir si une sensibilité analogue se manifeste pour les substances utiles. C'est le travail que j'ai entrepris en prenant pour exemple les sels de potassium, dont les bons effets pour le développement des plantes sont bien connus.

» Dans ce but, j'ai fait croître de jeunes germinations de Blé de Bordeaux dans une longue série de solutions de plus en plus diluées d'un composé potassique déterminé, et, comparativement, dans de l'eau distillée. On arrête l'expérience cinq ou six jours

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXI; 1901.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXXI; 1901. *Association française pour l'avancement des Sciences* (Congrès de Paris, 1900).

après que les plantules de l'eau distillée ont épanoui leur deuxième feuille et ont permis, par suite, à leur troisième feuille de prendre un certain développement. Si, à ce moment, on mesure la longueur de cette troisième feuille ([1]) dans les autres cultures et que l'on en trace la courbe, on constate que celle-ci s'abaisse assez régulièrement depuis les doses les plus élevées ([2]) jusqu'à une certaine dose I à partir de laquelle elle devient sensiblement parallèle à la ligne des abscisses et passe par le point correspondant à l'eau distillée. Il est manifeste que, depuis la première dose jusqu'à I, la substance dissoute a été favorable au développement de la plantule, tandis que la dose I et les doses inférieures ont été trop faibles pour provoquer la croissance dans des proportions notables, autrement dit sont *indifférentes*. Le problème que je me suis posé consistait donc à trouver cette dose I; un grand nombre de cultures m'ont permis d'y parvenir avec suffisamment d'approximation.

» A titre d'exemple, voici le détail d'une expérience :

Plante en expérience : Blé de Bordeaux.

Durée : du 25 mai au 15 juin 1901.

a = solution initiale à 0,0005 de phosphate de potassium.

Numéro de la culture.	Solution.	Longueur de la 3e feuille (en centimètres).
1	a	12,5 cm
2	$a/2$	10
3	$a/4$	10
4	$a/8$	9,5
5	$a/16$	9
6	$a/32$	8
7	$a/64$	6
8	$a/128$	5,5
9	$a/256$	5
10	$a/512$	4
11	$a/1024$	2,3
12	$a/2048$	1,4
13	$a/4096$	1,6
14	Eau distillée	1,5

» On peut considérer que, à partir de la culture n° 12, le phosphate de potassium est

([1]) Les première et deuxième feuilles donnent des renseignements moins exacts parce qu'elles paraissent se nourrir surtout aux dépens des matières de réserve des semences et, comme celles-ci, présentent d'assez grandes variations individuelles.

([2]) A moins, bien entendu, que ces doses ne soient toxiques.

devenu indifférent. Dans ce flacon la solution était à 0,000 000 244, soit, en arrondissant les chiffres, 0,000 000 25.

» En procédant de la même façon pour d'autres composés du potassium ([1]), j'ai reconnu que ces composés ne deviennent indifférents qu'aux doses indiquées ci-dessous :

Carbonate de potassium..........	0,0000001
Phosphate »	0,00000025
Sulfate »	0,0000008
Chlorure »	0,0000030
Azotate »	0,0000040

» Ces chiffres montrent que les végétaux supérieurs jouissent d'une sensibilité merveilleuse à l'action utile des sels de potassium et permettent d'apprécier la mesure de ceux-ci, même quand ils sont en proportion infime. »

BOTANIQUE. — *Sur la constitution de la graine de* Hernandia *rapprochée de celle de* Ravensara. Note de M. **Edouard Heckel**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Le genre *Ravensara*, particulier à Madagascar, présente dans la constitution de son fruit et de sa graine une organisation spéciale considérée comme exceptionnelle et qui semble avoir été bien élucidée par Baillon (*Adansonia*, t. IX, p. 199). Le fait principal établi par cet auteur est que les six compartiments à peu près égaux qui constituent la graine de *Ravensara* sont réalisés par des cloisons lignifiées nées, non du péricarpe, mais du réceptacle lui-même, de telle sorte que la partie supérieure de ce péricarpe, celle de la graine et de l'embryon, demeurent indivises.

» Ce fait n'est pas isolé dans la famille des Laurinées. Nous allons montrer, par l'examen des graines de *Hernandia sonora* L. et *H. cordigera* Vieillard, que le même phénomène essentiel, c'est-à-dire le partage des cotylédons en lobes plus ou moins nombreux, s'y trouve réalisé par un procédé plus simple mais non moins intéressant, et que de cette façon sont rapprochés, par le même processus, deux genres de Laurinées considérés

([1]) Toutes les cultures étaient faites dans des flacons contenant 100^{cc} de liquide, et avec les mêmes plantes (Blé de Bordeaux) prises au même état de développement.

comme appartenant à des séries bien distinctes et dont l'un, le genre *Hernandia*, a même été érigé en type dominant d'une famille, celle des *Hernandiacées,* par M. Pax (Engler et Prantl, *Natürliche Pflanzenfamilien*, III Theil, 2 Abth., p. 126).

» On sait que les *Hernandia* donnent des fruits à péricarpe dur et enveloppés à la maturité par une cupule qui ne se soude à aucun degré avec ce péricarpe. Une coupe longitudinale et transversale à travers ces fruits, pris à différents âges, montre que l'embryon à radicule et gemmule supérieures et à cotylédons inférieurs, est pénétré, dans sa partie cotylédonaire très développée, en différents sens par des cloisons d'épaisseurs dissemblables mais peu résistantes et toutes formées par le spermoderme. Baillon (*Histoire des Plantes*, t. II, p. 449, 486) a bien indiqué que les cotylédonss ont ruminés et sphériques, mais le trait dominant de cette condition lui a échappé, comme nous allons voir.

» En réalité, les cotylédons sont sphériques dans *H. sonora* comme le fruit lui-même; ils sont au contraire lenticulaires biconvexes, comme le fruit lui-même, dans *H. cordigera :* de plus, l'ensemble de l'embryon dans ces deux espèces n'est pas charnu comme l'affirme Baillon; il est très richement gras (41 pour 100 d'huile) et féculent tout à la fois, comme c'est la règle dominante dans les Laurinées. Si l'on examine l'orientation des cloisons spermodermiques qui pénètrent dans l'embryon, on voit tout d'abord que les unes s'arrêtent, après s'être divisées ou non, peu au delà de la périphérie des cotylédons et ne pénètrent pas jusqu'au centre de l'embryon. Je les appellerai *cloisons secondaires :* elles sont les plus nombreuses et constituées par une ou deux couches de cellules jaunes. Les autres, au nombre de 4 à 8, atteignent, après de nombreuses divisions, le centre des cotylédons, en laissant libre la partie supérieure de la graine, qui est surtout formée par la radicule et la gemmule : je les appelle *cloisons primaires.* Ces cloisons sont plus épaisses et formées de 5 à 6 rangées de cellules de couleur jaune clair : elles se différencient comme les secondaires par leur coloration et par leur absence de contenu figuré, alors que le tissu cotylédonaire est incolore, rempli de sphérules huileuses à grains d'aleurone et d'abondants petits grains d'amidon. Il résulte de cette disposition que les graines d'*Hernandia* ont la partie supérieure de leur embryon indivise comme les *Ravensara* et aussi leurs cotylédons partagés en 4 à 9 segments parfaitement séparables, par des cloisons non pas lignifiées, non pas d'origine réceptaculaire, comme cela semble se produire dans *Ravensara*, mais membraneuses et spermodermiques.

» En somme, c'est le même résultat obtenu par des procédés différents. Il est à remarquer en outre que dans *Ravensara*, rapprochement de plus avec *Hernandia*, l'embryon est non pas charnu, comme le dit Baillon, mais huileux et féculent à la fois et que, d'après les dessins mêmes de Baillon, les lobes de ces cotylédons séparés des cloisons ligneuses portent, comme dans *Hernandia*, des cloisons membraneuses d'origine spermodermique,

mais très courtes. Les cloisons ligneuses des *Ravensara* correspondraient donc aux cloisons primaires que nous avons décrites dans *Hernandia*, avec cette différence qu'elles sont rectilignes et d'origine réceptaculaire, selon Baillon; les secondaires seraient identiques de part et d'autre et d'origine spermodermique. En ce qui touche aux cotylédons, ils sont gras et féculents dans les deux genres, mais ceux d'*Hernandia* s'éloignent de ceux de *Ravensara* en ce qu'ils sont dépourvus des cryptes à huile essentielle abondantes dans *Ravensara*.

» Il serait intéressant de voir si cette disposition des *Hernandia* et des *Ravensara* ne se retrouve pas dans certaines sections du groupe des *Cryptocaryées*, auquel appartient le genre typique de Madagascar. »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Emploi du résonateur Oudin pour la production des rayons X*. Note de M. **R. Demerliac**, présentée par M. d'Arsonval.

« Il arrive souvent que l'effluve partant des tubes à vide de Röntgen, placés trop près des sujets et actionnés par de puissantes bobines, provoque des érythèmes. Avec les machines statiques, cet accident n'est pas à craindre, mais la puissance des tubes est diminuée, et ces appareils sensibles à l'humidité refusent souvent de fonctionner. D'ailleurs, il n'est pas toujours possible d'employer des bobines ayant un pôle à la terre. Il est donc intéressant de pouvoir produire des rayons X à volonté dans toutes les conditions et sans crainte d'accidents.

» Or l'effluve que donnent les appareils à courants alternatifs de haute fréquence et de haute tension ne produit jamais d'érythème; même cet effluve possède, au contraire, des propriétés curatives utilisées en électrothérapie; les remarquables expériences de MM. d'Arsonval, Oudin, Doumer, etc., nous renseignent à cet égard.

» J'ai donc cherché à utiliser le résonateur Oudin, si répandu aujourd'hui, si pratique et si facilement réglable, pour produire ces rayons et j'ai reconnu qu'en prenant certaines précautions on pouvait avec lui actionner les tubes à vide.

» Tous ces tubes s'illuminent par le passage de la décharge du résonateur quand on les fait communiquer par un conducteur avec la boule supérieure de l'appareil; mais ce sont les tubes ayant une large cathode concave et une anode très réduite qui donnent les meilleurs résultats. J'ai employé des tubes bianodiques, des tubes à anode

annulaire, des tubes divers construits par M. Chabaud. Ces derniers sont les meilleurs, notamment le modèle connu sous le nom de Colardeau-Chabaud, avec électrode en palladium. Ce dernier à $0^m,25$ illumine parfaitement sur toute son étendue un écran au platinocyanure 24×30 et l'observation des ombres se fait facilement, le scintillement étant relativement faible, quoique plus marqué qu'avec les tubes actionnés par les machines statiques. Il m'a servi à faire des radiographies d'une grande netteté, aussi fines que celles obtenues au moyen de la bobine.

» Le tube est réuni au résonateur par le côté cathodique, et l'on peut soit mettre au sol l'autre électrode, soit la laisser libre; le résultat est le même, mais dans le premier cas on peut toucher le tube, le mettre au contact d'une muqueuse et, par suite, l'introduire dans une cavité naturelle sans ressentir aucun effet. On peut donc employer une bobine quelconque, et aucun danger n'est à redouter, vu l'innocuité absolue des courants de haute fréquence sur l'organisme.

» Il paraît évident que le tube fonctionne mieux quand la décharge le traverse dans un seul sens; de là la nécessité d'une anode petite et d'une large cathode. Peut-être une soupape cathodique de M. Villard faciliterait-elle beaucoup la marche.

» Le tube Colardeau-Chabaud, dont j'ai fait usage, fonctionnait couramment avec une bobine donnant $0^m,15$ d'étincelle, permettant alors de lire le chiffre 3 au posomètre de Brandt à la distance de $0^m,30$. Quand il marche avec le résonateur actionné par la bobine de $0^m,35$ d'étincelle (mais réglée pour n'en donner que 25 en prenant 3 ampères dans le primaire), il permet encore la lecture du chiffre 3 du posomètre à la distance de $0^m,25$. Il rend donc un peu moins, mais il a l'avantage de ne pas chauffer en marche et de pouvoir fonctionner plus longtemps avec la même puissance. D'ailleurs, cette diminution du rendement est peu importante, puisque, l'effluve n'étant plus à craindre, on peut se rapprocher du tube; la netteté de l'image radiographique reste la même, vu la faible surface de la source des rayons.

» Il est probable qu'il serait facile de créer des tubes spéciaux qui, en fonctionnant de cette manière, donneraient des rendements supérieurs et tout comparables à ceux donnés par les tubes actuels actionnés par les puissantes bobines. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence et la localisation de l'iode dans les leucocytes du sang normal.* Note de MM. **Stassano** et **P. Bourcet**, présentée par M. Armand Gautier.

« La présence normale de traces d'iode dans le sang a été établie par M. Gley et l'un de nous ([1]). L'objet du présent Travail a été de rechercher

([1]) Gley et Bourcet, *Présence de l'iode dans le sang* (*Comptes rendus,* 18 juin 1900).

si les leucocytes du sang ne seraient pas les éléments qui contiendraient ce métalloïde. Le fait que dans le caillot sanguin on ne décèle pas d'iode, et que cette substance, que les auteurs précités ont trouvée dans le plasma surnageant le caillot, ne passe pas à la dialyse montre que l'iode n'est pas un élément des hématies et qu'il existe dans le plasma sous forme d'une combinaison très complexe. D'autre part, le rôle que les leucocytes jouent dans l'élimination, et qui fera l'objet d'une prochaine Communication de l'un de nous, nous faisait présumer que, durant la vie, l'iode devait se trouver fixé aux leucocytes dont les produits de désagrégation, après l'extravasation du sang, passent dans le plasma.

» Dans trois expériences différentes exécutées l'an dernier, nous pûmes constater la présence de l'iode soit dans la couche des leucocytes séparés des autres éléments du sang, soit dans les nucléo-albumines du sérum, qui constituent l'élément principal de désagrégation des leucocytes lors de la coagulation, soit enfin dans les nucléo-albumines du plasma sanguin obtenu par centrifugation du sang défibriné qui contient également les produits de la désagrégation provoquée artificiellement par le battage.

» Ces premiers résultats concordants nous ont engagés à reprendre notre démonstration et à la rendre complète par une expérience définitive.

» Un chien de forte taille, non narcotisé, fut saigné à blanc aussi rapidement que possible pour réduire les causes d'hypoleucocytose, c'est-à-dire de désagrégation des leucocytes à l'intérieur des vaisseaux ([1]); on obtint ainsi près de 2^{lit} de sang. Le premier litre, environ, fut rendu incoagulable par addition de $\frac{1}{1000}$ d'oxalate de soude et centrifugé; le reste fut défibriné et centrifugé. Après deux heures de centrifugation, on retira du premier lot de sang 400^{gr} de plasma, 360^{gr} de globules rouges et les pellicules des leucocytes mélangées à quelques grammes de plasma et d'hématies.

» Du second lot de sang, on retira 280^{gr} de plasma et 360^{gr} de globules rouges ([2]). Nous avons ensuite étendu chacun de ces plasmas de 5 à 6 volumes d'eau et nous en avons séparé les nucléo-albumines respectives par addition d'acide acétique, après avoir rendu la liqueur très légèrement acide au tournesol; il est nécessaire d'attendre vingt-quatre heures, à basse température, pour recueillir les nucléo-albumines précipitées.

» Puis nous avons recherché l'iode dans chaque partie séparée, en regard desquelles nous consignons les résultats obtenus :

([1]) Stassano, *Comptes rendus*, 16 octobre 1899.

([2]) Le battage, d'après Schmidt, détruit les leucocytes dans la proportion de 60 pour 100. Nos observations personnelles nous portent à croire que cette destruction atteint la presque totalité des leucocytes, car sur les préparations fixées et colorées de sang défibriné nous n'avons retrouvé que quelques petits mononucléaires.

Sang oxalaté.		Sang défibriné par battage.	
Pellicules de leucocytes........	0,020 mgr d'iode		
Globules rouges (contenant encore beaucoup de leucocytes).	0,030 »	Globules rouges	Traces d'iode indosable
Nucléo-albumines du plasma ...	0 »	Nucléo-albumines du plasma.	$0^{mgr},015$
Autres éléments du plasma.....	0 »	Autres éléments du plasma...	0

» Ces chiffres prouvent que l'iode contenu dans le sang étudié existait exclusivement dans les leucocytes.

» En effet, les pellicules de leucocytes du premier lot (pellicules de 1^{lit} de sang n'ayant qu'un poids très faible) contiennent une quantité très appréciable d'iode, alors que cet élément ne peut être franchement décelé sur le sang total qu'à la condition d'opérer sur un litre environ. La teneur assez élevée d'iode constatée dans la totalité des couches de stroma rouge du sang oxalaté est due à la présence, parmi les hématies, d'une quantité encore considérable de leucocytes dont on ne parvient à se débarrasser que par plusieurs centrifugations successives au sein de solutions physiologiques.

» Le second lot de sang, à son tour, par la présence d'iode en quantité appréciable dans la faible quantité de nucléo-albumines précipitées du plasma et son absence des autres parties de cette liqueur, prouve jusqu'à l'évidence l'origine leucocytaire de cet élément minéral du sang. »

MÉDECINE. — *Sur l'anesthésie locale en chirurgie dentaire à l'aide des courants de haute fréquence et de haute intensité*. Note de MM. **L.-R. Regnier** et **G. Didsbury**, présentée par M. d'Arsonval.

« Depuis trois mois nous avons entrepris, avec l'appareil de M. le professeur d'Arsonval et des électrodes spéciales, des recherches dans le but de savoir s'il était possible de provoquer l'anesthésie locale à l'aide des courants de haute fréquence et de haute intensité, conformément aux faits signalés pour la première fois par M. le professeur d'Arsonval. Les résultats de nos expériences sont les suivants :

» *Extractions d'incisives.* — Presque toujours absolument indolores.

» *Extractions de canines.* — Presque toujours absolument indolores.

» *Extractions de molaires.* — Résultats variables; les premières molaires sont généralement bien anesthésiées; les dernières moins bien. Une tentative de curettage

de la dentine malade et une d'enlèvement du nerf dentaire n'ont pas donné de résultats probants. Ce jour-là M. Regnier a constaté que l'appareil ne donnait pas son rendement habituel.

» L'intensité employée est de 100 à 150 milliampères. La durée d'application de cinq minutes. L'électrisation ne provoque aucune sensation désagréable; aucune réaction secondaire.

» Il résulte de cette première série d'expériences :

» 1° Que les incisives et les canines sont les dents les plus faciles à anesthésier; les molaires et les racines découronnées le sont moins;

» 2° Les dents à périostite donnent des résultats variables;

» 3° L'électrisation ne provoque aucune réaction fâcheuse.

» Dans une Note ultérieure, nous donnerons les résultats obtenus dans d'autres applications de ce procédé d'anesthésie locale sur d'autres régions. »

HYGIÈNE. — *Sur la conservation des eaux minérales.* Note de M. **F. Parmentier**, présentée par M. Troost.

« Dans un travail récent sur les eaux de Vichy (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1423), MM. C. Girard et F. Bordas font remarquer combien il serait plus profitable aux malades, au lieu de boire des eaux plus ou moins altérées par les différentes manipulations qu'on leur fait subir à partir de leur lieu d'origine, de pouvoir les prendre telles qu'elles sortent des griffons. Ils posent le problème de trouver un procédé permettant d'embouteiller les eaux minérales de façon qu'elles restent identiques à ce qu'elles sont à la source.

» Un pareil procédé, nous l'avons trouvé il y a déjà plusieurs années et nous l'avons décrit dans une Note parue aux *Comptes rendus* du 7 juin 1892. Il exige des soins de propreté rigoureux, des installations spéciales et une main-d'œuvre plus longue et plus délicate que celle en usage pour l'embouteillage ordinaire.

» Nous avons essayé de le faire adopter par bien des propriétaires ou administrateurs de sources. Nous n'avons réussi à le voir appliquer, au moins à notre connaissance, qu'à la source Jeanne d'Arc à Pougues-les-Eaux.

» La source Jeanne d'Arc est très riche en bicarbonate de fer et en bicarbonate de chaux, de sorte que par l'embouteillage ordinaire on n'obtenait qu'une eau ocreuse nullement acceptable comme boisson. L'emploi de bassins de décantation ne donnait

qu'une eau fade, désagréable même à boire. Avec les appareils que nous avons fait installer et les précautions que nous avons indiquées, on a obtenu, et à peu de frais, une eau d'une limpidité parfaite, identique, même après son transport, comme goût et comme composition, à l'eau prise à la source. Nous en avons conservé pendant plusieurs années sans pouvoir constater la moindre altération. Nous étions du reste déjà arrivé au même résultat avec beaucoup d'autres eaux.

» MM. C. Girard et F. Bordas signalent également ce fait que les eaux de Vichy prises aux griffons sont stériles. Dans les nombreuses recherches bactériologiques que nous avons faites sur les eaux de la région du Centre, nous n'avons jamais trouvé de microorganismes quand nous avons fait nos prélèvements aux griffons, en prenant les précautions d'asepsie exigées pour de pareilles recherches. Malheureusement, il n'en est plus de même quand on fait arriver ces eaux par des canalisations plus ou moins défectueuses dans des vasques largement ouvertes, exposées à recevoir les poussières de l'atmosphère, celles apportées par les malades ou par les vases souvent contaminés qu'on plonge dans les vasques pour les remplir. En mettant ces eaux en culture, on trouve les microorganismes les plus variés et même des bacilles nocifs.

» A notre avis, toutes les sources minérales devraient avoir des captages et des canalisations parfaits et être protégées complètement contre l'air qui altère leur composition chimique, mais surtout contre tout apport de germes de microorganismes. Les mêmes précautions devraient être prises pour l'embouteillage. »

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 10 juin 1901.

(*Suite.*)

Taylor's general Catalogue of stars for the equinox 1835,0, *from observations made at the Madras Observatory during the years* 1831 *to* 1842, revised

and edited by A. M. W. Downing, superintendent of the *Nautical Almanac*. Édimbourg, 1901; 1 vol. in-4°.

Report of the Astronomer royal to the Board of visitors of the Royal Observatory, Greenwich; read at the annual visitation of the Royal Observatory, 1901, june 1, by W. R. M. Christie. 1 fasc. in-4°.

Observations sur le régime des sources minérales intermittentes, au moyen d'un appareil enregistreur, par F.-F. Moldenhauer. Tiflis, 1901; 1 fasc. in-8°. (En langue russe.) (Hommage de l'Auteur.)

Notas criticas referentes a las « Contribuciones al estudio de Aves chilenas » de Federico Albert, por Carlos Berg. Buenos-Ayres, 1901; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Explanation of an Indian Map, by George Davidson. (Reprinted from Mazama. April, 1901.) 1 fasc. in-8°.

Les glandes pugidiennes des Coléoptères. Second Mémoire : *Carabides (Bombardiers, etc.), Paussidies, Cicindélides, Staphylinides,* par Fr. Dierckx. Lierre, Louvain, s. d.; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Der Formaldehyd, seine Darstellung und Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medicin, bearbeitet von Dr L. Vanino, unter Mitwirkung von Dr E. Seitter. Vienne, Pest, Leipzig, A. Hartleben, s. d.; 1 fasc. in-16. (Envoi de l'Éditeur.)

Critica medica de nuestra obstetrica legal en cuanto a los partos precoces y tardios, por el Dr Antonio de Gordon y de Acosta. La Havane, impr. J. Huquet, 1900; 1 fasc. in-12.

The Canadian patent office record and register of copyrights and trade marks; vol. XXVIII, 1900. *Annual index*. Ottawa, 1901; 1 fasc. in-8°.

Stad Antwerpen. Paedologisch jaarboek, onder redactie van prof. M.-C. Schuyten; tweede jaargang. Antwerpen, Paris, Leipzig, 1901; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

The Institution of mechanical engineers. Proceedings, 1901; n° 1. Londres; 1 vol. in-8°.

The Institution of mechanical engineers. List of members, february 1901. *Articles and by-laws*. Londres; 1 vol. in-8°.

Ophiura brevispina, by Caswell Grave. Baltimore, 1900; 1 fasc. in-8°.

Johns Hopkins University circulars, published with the approbation of the Board of Trustees; vol. XIX, ns 144-147; vol. XX, ns 148, 149. Baltimore, 1900; 6 fasc. in-4°.

American chemical Journal, edited by Ira Remsen, prof. of Chemistry in the Johns Hopkins University; vol. XXIII, ns 5, 6; vol. XXIV, ns 1-5; vol. XXV, ns 1-4 and 6. Baltimore, 1900; 12 fasc. in-8°.

American Journal of Mathematics, edited by Simon Newcomb; vol. XXII, nos 2-4; vol. XXIII, nr 1. Baltimore; 4 fasc. in-4°.

California Academy of Sciences. Proceedings, 3rd series : *Zoology*, vol. II, nos 1-6; *Botany*, vol. I, nr 10; vol. II, nos 1, 2; *Geology*, vol. I, nos 7-9; *Math.-Phys.*, vol. I, nos 5-7; *Occasional Papers*, vol. VII. San-Francisco, 1900; 15 fasc. in-8°.

Forms of images in stellar Photography, by Edward S. King. (*Annals of Harvard College Observatory;* vol. XLI, nr 6.) 1 fasc. in-4°.

Annals of the astronomical observatory of Harvard College; vol. XLV. Cambridge, U. S., 1901; 1 vol. in-4°.

Ouvrages reçus dans la séance du 17 juin 1901.

Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux, vol. LV, 6e série, t. V. Bordeaux, J. Durand, 1900; 1 vol. in-8°.

Société Linnéenne de Bordeaux. Catalogue de la Bibliothèque; fasc. II. Bordeaux, J. Durand, 1901; 1 fasc. in-8°.

Mémoires de la Société académique d'Agriculture, des Sciences, Arts et Belles-Lettres du département de l'Aube, t. LXIV de la collection; 3e série, t. XXXVII; année 1900. Troyes, P. Nouel; 1 vol. in-8°.

Magistri salernitani nondum editi. Catalogo ragionato della Esposizione di Storia della Medicina aperta in Torino nel 1898, Piero Giacosa. Turin, Fratelli Broca, 1901; Texte, 1 vol. in-8°, et Atlas, 1 fasc. in-f°.

Sopra la pioggia melmosa (pioggia di sangue) caduta in Firenze la sera del 10 *marzo* 1901, prof. N. Passerini e prof. G. d'Achiardi. Florence, typ. M. Ricci, 1901; 1 fasc. in-8°.

Der Kampf um Wohlfahrt, von Dr Karl Paeuer; zweite Ausgabe. Leipzig, H.-W. Theodor Dieter, 1901; 1 fasc. in-8°.

El Instructor, publicacion mensual, cientifica, literaria y de filologia; ano XVIII, nos 1, 2. Auguascalientes, Ricardo Rodriguez Romo, 1901; 2 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société impériale des Naturalistes de Moscou, publié sous la direction du prof. Dr M. Menzbier et de A. Croneberg; année 1900, nos 1, 2. Moscou, J.-N. Kouchnereff et Cie; 1 fasc. in-8°.

Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie, classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, janvier, février, mars, 1901; nos 1, 2, 3. Cracovie, impr. de l'Université; 3 fasc. in-8°.

Preisliste, n° 12, II Theil : *Physikalische Apparate*, Max Kohl. Chemnitz; 1 vol. in-4°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 24 JUIN 1901.

Histoire de l'Abrotonum. — Signification de la désinence « ex » de quelques noms de plantes, par le Dr SAINT-LAGER. Paris, J.-B. Baillière, 1900; 1 fasc. in-8°.

Service géographique de l'Armée. Rapport sur les travaux exécutés en 1900; Paris, 1901; 1 fasc. in-8°.

Annales des Ponts et Chaussées, 71e année, 8e série, IIe Partie, Cahiers 1-3, janvier-mars 1901. Paris, E. Bernard et Cie; 3 fasc. in-8°.

Résultats des Campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par ALBERT Ier, prince souverain de Monaco, publiés sous sa direction avec le concours de M. JULES RICHARD. Fasc. XIX : *Étude de fonds marins provenant du voisinage des Açores et de la portion orientale de l'Atlantique nord,* par J. THOULET. Imprimerie de Monaco, 1901; 1 fasc. in-4°. (Présenté en hommage par S. A. le Prince de Monaco.)

Preliminary table of solar spectrum wave-lengths, by HENRY-A. ROWLAND. Chicago, 1896; 1 vol. in-8°.

Results of meteorological observations made at the Radcliffe observatory, Oxford, in the eigth years 1892-1899, edited by ARTHUR-A. RAMBAUT, vol. XLVIII. Oxford, James Parker et Cie, 1901; 1 vol. in-8°.

Nova Acta Regiæ Societatis Scientiarum upsaliensis, Ser. III, vol. XIX; 1901. Upsal; 1 vol. in-4°.

Yearbook of the United States Department of Agriculture, 1900, Washington, 1901; 1 vol. in-8°.

Observations faites à l'observatoire météorologique de l'Université impériale de Moscou, septembre 1899, février 1901. 18 fasc. in-8°.

Report of the New-York meteorological observatory of the Department of Parks, Central Park, New-York City, for the year 1901, DANIEL DRAPER, Director, New-York, 1901; 1 fasc. in-4°.

Bulletin Mensuel de la Station géophysique d'Uccle, mai 1901. Bruxelles; 1 fasc. in-4°. (Hommage de M. Lagrange. Présenté par M. de Lapparent.)

ERRATA.

(Séance du 17 juin 1901.)

Note de M. *Berthelot,* Recherches sur les équilibres chimiques, etc. :

Page 1457, ligne 22, *au lieu de* $AzO^3Ag + PO^4Na^2H$, *lisez* $3AzO^3Ag + PO^4Na^2H$.
Page 1459, ligne 9, *au lieu de* phosphate biargentique prédominant, *lisez* phosphate triargentique prédominant.

FIN DU TOME CENT TRENTE-DEUXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES ALPHABÉTIQUES.

JANVIER — JUIN 1901.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME CXXXII.

A

C

D

E

F

G

H

I

L

M

N

O

P

R

S

T

U

V

Y

Z

TABLE DES AUTEURS.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

Z

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.
29722 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

